

FERNANDO JÚNIOR QUITES

FOTOFÍSICA E ELETROLUMINESCÊNCIA DE DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ BRANCA: UMA NOVA ESTRATÉGIA PARA A PRODUÇÃO DE LUZ BRANCA

CAMPINAS

2013

i



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDO JÚNIOR QUITES

FOTOFÍSICA E ELETROLUMINESCÊNCIA DE DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ BRANCA: UMA NOVA ESTRATÉGIA PARA A PRODUÇÃO DE LUZ BRANCA

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. TERESA DIB ZAMBON ATVARS

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR FERNANDO JÚNIOR QUITES, E ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. TERESA DIB ZAMBON ATVARS.

Assinatura da Orientadora

CAMPINAS

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Química Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

Quites, Fernando Júnior, 1983-Q48f Fotofísica e eletroluminescência de dispositivos poliméricos emissores de luz branca : uma nova estratégia para a produção de luz branca / Fernando Júnior Quites. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

> Orientador: Teresa Dib Zambon Atvars. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polímeros conjugados. 2. Eletroluminescência. 3. Fotoluminescência. 4. Polifluorenos. 5. Luz branca. 6. Siliconas. I. Atvars, Teresa Diz Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Photophysics and electroluminescence of polymer-light emitting diodes : a new strategy to produce white light Palavras-chave em inglês: Conjugated polymer Electroluminescence Photoluminescence Polyfluorenes White light Silicones Área de concentração: Química Inorgânica Titulação: Doutor em Ciências Banca examinadora: Teresa Dib Zambon Atvars [Orientador] Ana Flávia Nogueira René Alfonso Nome Silva Paula Cristina Rodrigues Francisco Eduardo Gontijo Guimarães Data de defesa: 22-11-2013 Programa de Pós-Graduação: Química

"A palavra é meu domínio sobre o mundo."

Clarice Lispector

"A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo."

Nelson Mandela

Agradecimentos

A preparação e o desenvolvimento desta Tese não poderiam ser realizados sem a contribuição de inúmeras pessoas, às quais eu gostaria de agradecer:

Primeiramente aos meus pais Fernando e Aparecida e minha irmã Nayara por terem sempre me ensinado a percorrer o caminho certo, diante de tantas dificuldades que a vida já nos ofereceu e também por nunca terem poupados esforços para que eu pudesse chegar até aqui;

À professora e minha orientadora, Teresa Dib Zambon Atvars, um agradecimento especial pela orientação, confiança, dedicação, discussões e oportunidades no seu grupo de pesquisa;

Ao Marcelo Gomes pela compreensão, carinho, companheirismo e ajuda durante a realização deste trabalho;

Ao professor Gregório Couto Faria e ao grupo de pesquisa de polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física da USP-São Carlos por terem me acolhido e me ajudado a conclui parte desta Tese;

Aos amigos que fiz durante a minha estadia em Campinas, em especial: Leonardo, Marcelo, Natália, Ana Lúcia (*in memorian*), Patrícia, André, Ivan, Carla;

Aos meus amigos de laboratório, com os quais aprendi lições que vou levar para o resto da minha vida: Raquel, Kaká, Guilherme, Bruna e Marcelo;

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química (IQ-Unicamp) em especial à Bel, Cláudia, Fabi, Márcia e Daniel;

Aos professores René Alfonso Nome e Gregório Couto Faria, pela ajuda e interpretação de alguns dados desta Tese;

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pelo suporte financeiro cedido ao Grupo de Fotofísica do IQ-Unicamp;

Ao CNPq pela bolsa e pelos auxílios concedidos à pesquisa;

À Fapesp pelos projetos (processos: 505357/2013-5, 504760/2013-0, 501168/2013-3, 2009/14153-8) financiados ao nosso grupo de pesquisa;

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

1. Dados pes	soais
Nome:	Fernando Júnior Quites
Estados civil:	Solteiro
Endereço:	Rua Dr. Guilherme da Silva, 56 – Apto 116
	CEP: 13015028 - Cambuí - Campinas - SP
<u>E-mail:</u>	nandoop2004@yahoo.com.br; fquites@iqm.unicamp.br
2. Formação	Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)
2010-2013:	Doutorado em Ciências, Instituto de Química (IQ), UNICAMP, São Paulo com bolsa de estudos CNPq.
	Tese: Fotofísica e eletroluminescência de dispositivos poliméricos emissores de luz branca: uma nova estratégia para a produção de
	luz branca Orientador: Prof ^a . Dr ^a .Teresa Dib Zambon Atvars.
2008 – 2010:	Mestrado em Química Inorgânica, Instituto de Química (IQ), UNICAMP, São Paulo com bolsa de estudos CNPq. Palavras-chave: Óxidos metálicos, intercalação, polieletrólitos e luminescência.
	Dissertação: "Oclusão de pares iônicos em espaços interlamelares como ferramenta para formação de híbridos luminescentes baseados em V_2O_5 e MoO ₃ " Orientador: Prof ^a . Dr ^a . Heloise de Oliveira Pastore.
2004 – 2007:	Graduação em Química Industrial Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP – Ouro Preto/MG.

3. Produção científica

3.1. Área de pesquisa que tem experiência

✓ Química do estado sólido; luminescência (foto e eletroluminescência), compostos de intercalação, materiais lamelares, polieletrólitos, óxidos metálicos lamelares, polímeros conjugados, polímeros inorgânicos baseados em silício (siliconas), transferência de energia, blendas poliméricas, diodos poliméricos emissores de luz, nanopartículas metálicas e silicatos.

3.2 Produção bibliográfica

3.2.1 Artigos completos publicados em periódicos

- ✓ Fernando J. Quites, Raquel D. Aparecida, Guilherme F. Ferbonink, Rene A. Nome, Teresa. D. Z. Atvars. Facile control of system-bath interactions and the formation of crystalline phases of poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9-di-{5--pentanyl}-fluorenyl-2,7-diyl)] in silicone-based polymer hosts. European Polymer Journal, 2013, 49, 693-705.
- ✓ Fernando J. Quites, Luiz P. Costa, Fernando A. Sigoli, Italo O. Mazali, Heloise O. Pastore. Ag/lamellar hosts composites: a route to morphology-controllable synthesis of Ag nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research 2013, 15, 1810.
- ✓ Fernando J. Quites, Chiara Bisio, Leonardo Marchese, Heloise O. Pastore. The polyelectrolyte-MoO₃ hybrids: bottom up building of a layered anionic exchanger. Materials Research Bulletin 2013, 48, 3342-3350.
- ✓ Fernando J. Quites, Chiara Bisio, Rita C. Vinhas, Richard Landers, Leonardo Marchese, Heloise O. Pastore. Vanadium oxide intercalated with polyelectrolytes: Novel layered hybrids with anion exchange properties. Journal of Colloid and Interface Science 2012, 368, 462-469.
- ✓ Fernando J. Quites, Heloise O. Pastore. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline VO₂ from poly(diallyldimethylammonium) chloride and V₂O₅. Materials Research Bulletin 2010, 45, 892-896.

3.2.2 <u>Prêmios relacionados à Tese</u>

- Facile control of PFP morphology (glassy and α phases) in silicone-based polymer hosts foi premiado como melhor trabalho apresentado na área de Advances New Materials no Brazilian MRS Meeting XII Encontro da SBPMat (2013) em Campos do Jordão, São Paulo.
- A facile combination of electroluminescence and photoluminescence properties to produce white light based on polymeric light-emitting diodes recebeu o prêmio de melhor trabalho na área de Organic Electronics and hybrids: materials and devices no Brazilian MRS Meeting XII Encontro da SBPMat (2013) em Campos do Jordão, São Paulo.

Resumo

Nesta Tese as propriedades foto e eletroluminescentes de diferentes polímeros conjugados foram abordadas: poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-*alt-co*-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)] (PFP) emissor na região do azul, poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-diil)-alt-*co*-(bitiofeno)] (F6T2) emissor na região do verde e poli[2-metóxi-5(3',7'-dimetiloctilóxi)1-,4-fenilenovinileno] (MDMO-PPV) emissor na região do vermelho.

Primeiramente foram preparados materiais híbridos orgânico-inorgânico baseados em PFP e siliconas (polímeros de silício). Devido à presença de grupos vinílicos laterais na cadeia do PFP, estes foram ligados guimicamente às siliconas através da reação de hidrossililação produzindo dois tipos de siliconas: uma com menor grau (PDHS-PDVS-/-PFP-X) e outra com maior (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X) grau de reticulação. As propriedades fotofísicas destes materiais híbridos foram comparadas com o polímero PFP na forma de filme e em soluções de THF e de diferentes polissiloxanos usados na reação de hidrossililação. Através de medidas de fotoluminescência no estado estacionário e medidas dinâmicas verificou-se que as cadeias de PFP estão desordenadas em solução e no filme fino e nas siliconas com menor grau de reticulação (PDHS-PDVS-I-PFP-X) independente da guantidade de PFP usada. Entretanto, nas siliconas híbridas com maior grau de reticulação (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X) uma fase cristalina, conhecida como fase α, foi formada. Além disso, nestes híbridos foram observados agregados emitindo em regiões de mais baixa energia guando a guantidade de PFP foi aumentada (PDHSS-PDVS-h-PFP-X, com X = 2 e 3). Portanto, a força dirigente para a formação da fase cristalina α pode ser pensada como uma combinação de interações π - π entre a cadeia principal planar do polímero e interações hidrofóbicas dos grupos laterais no ambiente mais confinado causado pelas cadeias das siliconas com maior grau de reticulação (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X).

Após o estudo detalhado das propriedades fotofísicas do PFP tanto em solução como no estado sólido, blendas poliméricas baseadas neste polímero e no copolímero F6T2 foram preparadas. As investigações fotofísicas mostraram que há uma eficiente transferência de energia do doador PFP para o receptor F6T2 nestas blendas (PFP/F6T2). A transferência de energia se dá pelos processos não radiativo (mecanismo do tipo Förster) e radiativo. Foram também preparados diodos eletroluminescentes usando as blendas poliméricas de PFP/F6T2 como camada ativa (configuração do diodo ITO/PEDOT:PSS/blenda polimérica/Ca/AI) com a intenção de produzir dispositivos poliméricos emissores de luz branca (WPLEDs). Nestes dispositivos foi observada uma transferência de energia do PFP para o F6T2 e uma eficiente recombinação de cargas sendo favorecida nos domínios do copolímero F6T2, impossibilitando a preparação de WPLEDs empregando este dois componentes na mesma camada ativa.

Como a preparação de WPLEDs foi comprometida usando blendas de PFP e F6T2, devido à eficiente recombinação de cargas nos domínios do F6T2, foi proposta uma metodologia empregando dois materiais poliméricos com propriedades de emissão de luz diferentes: um composto eletroluminescente, neste caso foi usado o PFP e outro composto fotoluminescentes (para isto foi escolhido o MDMO-PPV). Nesta metodologia foi construído um diodo EL baseado no polímero PFP (ITO/PEDOT/PSS:PFP/Ca/AI) que emitiu luz azul-esverdeada. Na face oposta deste dispositivo (onde há a saída de luz, substrato de quartzo/ITO) foi colocado um filme fino (depositado sobre um substrato de quartzo) do polímero MDMO-PPV. Este filme absorve na região da eletroemissão esverdeada do PFP, ou seja, a luz emitida pelo PFP é capaz de excitar as moléculas de MDMO-PPV, e ambos os componente emitem fazendo surgir uma emissão de luz branca. A cor branca foi confirmada pela coordenada de cromaticidade CIE (x = 0.35 e y = 0.31).

Abstract

In this work the photo and electroluminescent properties of the different conjugated polymers were investigated: poly[(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)-alt-(9,9-di(pent-4-en-1-yl)fluorene-2,7-diyl)]) (PFP) blue emitter, poly [(9,9-dihexilfluoreno-2,7-diyl)-alt-co-(bithiophene)] (F6T2) green emitter and poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO -PPV) red emitter.

Firstly, we prepared organic-inorganic hybrid materials based on silicones and PFP polymer. The presence of vinyl moieties in the side chain of PFP react with Si-H groups of the silicone by the hydrosilylation producing two types of silicones: with lower (PDHS-PDVS-*I*-PFP-X) and higher (PDHSS-PDVS-PFP-*h*-X) crosslinking degree. The photophysical properties of these hybrid materials were compared with PFP polymer in film form and in the solutions of THF and of the different polysiloxanes used in the hydrosilylation reaction. Based on the steady-state and dynamic photoluminescence data, PFP chains are disordered in solutions, in the film and in the silicones with a lower degree of crosslinking (PDHS-PDVS-/-PFP-X) independent of the amount of PFP used. Nevertheless, in the hybrids with a higher degree of crosslinking (PDHSS-PDVS-PFP-h-X) the crystalline a-phase of the polyfluorene was formed. Aggregates emitting in longer wavelengths are only formed when other crystalline phases are present in PDHSS-PDVSh-PFP-X (X = 2 and 3) silicones. The driving force for this formation is probably a combination of π - π interaction between the planar backbone and the hydrophobic interactions of the lateral groups in the poor solvent in a more confined environment such as brittle PDHSS-PDVS-h-PFP.

After detailed study of the photophysical properties of PFP both in solution and in the solid state, polymer blends based on this polymer and in the F6T2 copolymer were prepared. The photophysical investigations showed that there is an efficient energy transfer from the donor (PFP) to the acceptor (F6T2) in these blends (PFP/F6T2). The energy transfer occurs by non-radiative process (Förster-type mechanism) and radiative. Electroluminescent diodes were also studied using polymer blends of PFP/F6T2 as active layer (device configuration: ITO/PEDOT:PSS/polymer blend/Ca/AI) with the intention of produce white polymer light-emitting diodes (WPLEDs). In these diodes was also observed an efficient energy transfer from the PFP to F6T2, and the charge recombination was favored in the dominions of the F6T2 copolymer. The higher transfer energy from donor to acceptor in these diodes compromised the blue light and the withe light using this polymer in the same active layer do not produced.

Thus, white-emitting electroluminescent diode was obtained with a single layer of an electro-active greenish component (PFP) and an external photoluminescent (PL) redemitting material (MDMO-PPV), in a diode configuration of ITO/PEDOT-PPS/PFP/Ca/Al//MDMO-PPV. A thin film of this PL component was deposited onto a glass plate and mounted on the opposite face of a glass/ITO substrate. The MDMO-PPV polymer electronic absorption matches the greenish electroemission of the PFP. The white color, based on the CIE color coordinates (x = 0.35 e y = 0.31), was obtained by the red emission of the external MDMO-PPV film and the blue-greenish EL emission from the formed PFP diode. White emission was produced by adjusting the absorbance of the layer thickness and the blue-greenish component until it reached the CIE white coordinates.

Índice

Abreviaturas e siglasxxi
Índice de Figurasxxiii
Índice de Tabelasxxx
Capítulo 1 - Introdução e objetivos01
1.1 Polímeros conjugados01
1.2 Estrutura e funcionamento de um dispositivo PLED05
1.3 Dispositivos poliméricos emissores de luz branca (WPLEDs)10
1.4 Fotoluminescência dos polímeros eletroluminescentes16
1.5 Mecanismos de transferência de energia19
1.6 Fotofísica e eletroluminescência de polifluorenos e derivados22
1.7 Objetivos27
Capítulo 2 - Experimental e Métodos de caracterizações
2.1 Materiais29
2.2 Parte experimental30
2.2.1 Síntese de siliconas derivatizadas com polifluorenos
2.2.2 Preparação das blendas poliméricas de PFP/F6T232
2.2.3 Montagem dos dispositivos poliméricos emissores de luz
2.4 Métodos de caracterização35
2.4.1 Medidas de intumescimento nas siliconas derivatizadas com
PFP
2.4.2 Análises térmicas36
2.4.3 Análises morfológicas
2.4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
(FTIR)
2.4.5 Obtenção dos potenciais de oxidação e redução dos polímeros PFP e
F6T2
2.4.6 Espectroscopia de absorção molecular na região UV-vis
2.4.7 Espectroscopia de fluorescência molecular no estado estacionário
2.4.8 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo
2.4.9 Análise Franck-Condon e parâmetros Huang-Rhys40
2.4.10 Caracterizações elétricas dos dispositivos poliméricos emissores de
luz

Capítulo 3 - Resultados e discussão43
3.1 Caracterizações dos materiais43
3.1.1 Propriedades fotofísicas dos polímeros conjugados PFP, F6T2 e MDMO-PPV
em solução43
3.1.2 Propriedades fotoluminescentes dos filmes poliméricos de PFP, F6T2 e
MDMO-PPV49
3.1.3 Propriedades fotofísicas do PFP ligado às siliconas55
3.1.3a Propriedades fotofísicas do PFP em soluções de PDVS, PDHS e
PDHSS
3.1.3b Propriedades fotofísicas do PFP ligado quimicamente à rede das
siliconas64
3.2 Propriedades eletroluminescentes dos diodos baseado em PFP e
F6T2
3.3 Transferência de energia em blendas poliméricas de PFP/F6T289
3.3.1 Transferência de energia em solução das blendas poliméricas de
PFP/F6T2
3.3.2 Transferência de energia das blendas poliméricas de PFP/F6T2 no estado
sólido96
3.3.3 Morfologia dos filmes finos das blendas de PFP/F6T2104
3.3.4 Eletroluminescência das blendas poliméricas de PFP/F6T2111
3.4 Diodo polimérico emissor de luz branca115
4. Conclusões e perspectivas117
5. Referências120

Abreviaturas e siglas

- LEDs diodos emissores de luz
- PLEDs diodos poliméricos emissores de luz
- WPLEDs diodos poliméricos emissores de luz branca
- Pol polímero conjugado
- Pol* polímero conjugado no estado excitado
- PFP poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)]
- F6T2 poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(bitiofeno)]
- MDMO-PPV poli[2-metóxi-5(3',7'-dimetiloctilóxi)1-,4-fenilenovinileno]
- PFO poli(9,9-di-n-octilfluoreno)
- PF2/6 poli[9,9-bis(2-etilexil)fluoreno]
- PT politiofenos
- PPV poli(p-fenileno vinileno)
- PVK poli(N-vinilcarbazol)
- PDVS poli[(dimetilsiloxano-*co*-metilvinilsiloxano) dimetilvinilsililoxil]- terminado com grupos(CH=CH₂)(CH₃)₂SiO-[Si(CH₃)₂O]_m[Si(CH₃)CHCH₂O]_n-Si(CH₃)₂(CHCH₂)
- PDHS- poli[(dimetilsiloxano-*co*-metilidrogeniosiloxano) dimetilidrogeniosililóxi]- terminado com grupos $H(CH_3)_2SiO$ -[Si(CH₃)₂O]_n[Si(CH₃)HO]_m-Si(CH₃)₂H, com n >> m
- PDHSS poli[(dimetilsiloxano-*co*-metilidrogeniosiloxano) dimetilidrogeniosililóxi]terminado com grupos H(CH₃)₂SiO-[Si(CH₃)₂O]_n[Si(CH₃)HO]_m-Si(CH₃)₂H, com n = m PDVS-PDHS-*I*-PFP-X - silicona híbrida luminescente com menor grau de reticulação PDVS-PDHSS-*h*-PFP-X - silicona híbrida luminescente com maior grau de reticulação PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estireno ácido sulfônico)
- ITO óxido de índio dopado com estanho (In₂O₃:Sn)
- Ca cálcio
- Al alumínio
- PL fotoluminescência
- EL eletroluminescência
- UV-Vis ultravioleta e visível
- HOMO orbital molecular de mais alta energia ocupado
- LUMO orbital molecular de mais baixa energia desocupado
- RGB red-green-blue
- CIE coordenadas de cromaticidade (Commission Internationale de l'Éclairage)

FRET - processo de transferência de energia ressonante do tipo Förster

- R₀ raio de Förster
- FC Franck-Condon
- IRF função de resposta instrumental
- SS deslocamento de Stokes
- S parâmetro de Huang-Rhys
- ϵ coeficiente de absortividade molar
- φ rendimento quântico fluorescente
- λ_{exc} comprimento de onda de excitação
- λ_{em} comprimento de onda de emissão
- τ tempo de vida
- v número de onda
- Von voltagem "turn on"
- L_{max} luminância máxima
- η_{max} eficiência de corrente máxima
- FWHM largura a meia altura
- TRES espectroscopia de emissão resolvida no tempo

Índice de Figuras

Figura 1.1: Estrutura química de alguns polímeros conjugados: poli(p-fenileno
vinileno)s (PPV), polifluorenos (PFO) e politiofeno (PT)1
Figura 1.2: Diagramas de níveis de energia para um polímero conjugado no
estado fundamental e após a criação de um éxciton singlete por excitação de um
elétron do HOMO para o LUMO2
Figura 1.3: Efeito do PPV dopado com iodo molecular. Baseado na referência
104
Figura 1.4: Injeção de cargas (elétrons e buracos) e sua recombinação em um
PLED. No esquema h ⁺ representa a mobilidade de um buraco (do inglês hole).
Baseado na referência 107
Figura 1.5: (a) Estrutura em monocamada de um PLED (por exemplo, poli(9,9-
dioctilfluoreno) e (b) as principais etapas do seu funcionamento: 1- injeção de
cargas; 2- transporte; 3- formação do éxciton por recombinação de um elétron (e ⁻)
e um buraco (h ⁺). Δ_h é a barreira de injeção de buracos e Δ_e é a barreira de injeção
de elétrons. Baseado nas referências 4 e 109
Figura 1.6: Diagrama de cromaticidade CIE (1991) mostrando um ponto arbitrário
(x, y) e a região de luz branca, em torno do ponto $(x = 0.33 e y =$
0.33)11
Figura 1.7: Abordagens empregadas para a geração de luz branca em WPLEDs:
(a) mistura de cromóforos emitindo em diferentes regiões do espectro visível em
uma única camada (monocamada), (b) dispositivo em multicamadas onde cada
camada emite em diferentes regiões do espectro visível, (c) dispositivo conectado
por várias camadas de geração de carga, e (d) dispositivo empregando apenas
um polímero capaz de emitir em toda a região do visível. Figura baseada na
referência 3813

Figura 1.8: Abordagem usada para a produção de luz branca empregando a combinação de um dispositivo EL e um filme PL. Baseado na referência 65......16

Figura 1.9: Diagrama de energia potencial indicando as transições verticais
(princípio de Franck-Condon) nos processos de absorção e emissão de luz.
Baseado na referência 6218
Figura 1.10: Representação do mecanismo proposto para a formação da fase β
do PFO em líquidos iônicos. Baseado na referência 12125
Figura 1.11: Estruturas químicas dos polímeros conjugados luminescentes
usados nesta Tese: emissores na região do azul (PFP), verde (F6T2) e vermelho
(MDMO-PPV)
Figura 1.12: Esquema do processo usado no dispositivo composto de um
polímero eletroluminescente (PFP) e um material fotoluminescente (MDMO-PPV)
para fornecer luz branca. A configuração usada do dispositivo eletroluminescente
foi ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al
Figura 2.1: Estruturas químicas dos polímeros inorgânicos PDVS (m >> n), PDHS
(n >> m) e PDHSS (m = n)31
Figura 2.2: Preparação de siliconas com baixo (m< <n) (m="n)" alto="" de<="" e="" graus="" td=""></n)>
reticulação32
Figure 2.3: Imagem fotográfica do aparato experimental usado para a fabricação
do dispositivo polimérico emissor de luz branca com combinações de luzes EL e
PF. O WPLED ligado é baseado no dispositivo com a configuração
ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI + filme PL de MDMO-PPV. Baseado na referência
65
Figura 3.1: Espectros eletrônicos de absorção (0,05 µmol L ⁻¹) e PL no estado
estacionário (50,0 μ mol L ⁻¹) do PFP (λ_{exc} = 370 nm) (-o-), F6T2 (λ_{exc} = 450 nm)
(- Δ -) e MDMO-PPV (λ_{exc} = 500 nm) (- \Box -) em solução de THF45
Figura 3.2: Espectros de excitação e emissão em diferentes comprimentos de
onda do copolímero F6T2 em (a) solução e (b) na forma de filme fino46
Figura 3.3: Decaimentos de tempo de vida do PFP (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 424 nm),
F6T2 (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 499 nm) e MDMO-PPV (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 550 nm)
em solução de THF. A curva IRF refere-se à função de resposta
instrumental47

Figura 3.4: Espectros eletrônico de absorção (0,05 µmol L⁻¹) e PL no estado estacionário (50,0 µmol L⁻¹) do PFP (λ_{exc} = 370 nm) (-o-), F6T2 (λ_{exc} = 450 nm) (- Δ -) e MDMO-PPV (- \Box -) (λ_{exc} = 500 nm) na forma de filmes finos obtidos por *spin*-**Figura 3.5:** Decaimentos de fluorescência dos filmes poliméricos de (a) PFP (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 425 nm), (b) F6T2 (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 510 nm) e (c) MDMO-PPV $(\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}, \lambda_{em} = 550 \text{ nm})$. A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental......53 Figura 3.6: Espectros na região do infravermelho (FTIR) dos polissiloxanos (a) PDHS e (b) PDHSS e dos compostos híbridos (c) PDHS-PDVS-/-PFP-3 e (d) PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3......56 Figura 3.7: Análise termogravimétrica e sua derivada (TG/dTG) em atmosfera de nitrogênio dos materiais híbridos com PFP (a) PDHS-PDVS-/-PFP-3 e (b) PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3......57 Figure 3.8: Curvas DSC para (a) PDHS-PDVS-/-PFP-3 e (b) PDHSS-PDVS-h-PFP-3. Taxa de aquecimento = 10 °C min⁻¹, taxa de resfriamento = 10 °C Figura 3.9: Espectros eletrônicos normalizados de absorção e de emisão (λ_{exc} = 370 nm). Os *inset* apresentam as curvas de decaimento luminescente ($\lambda_{exc} = 370$ nm, λ_{em} = 425 nm) do polímero PFP em soluções de (a) PDVS, (b) PDHS e (c) PDHSS. A concentração de PFP é de 5,05x10⁻⁷ mol L⁻¹ para os espectros de Figura 3.10: Análises Franck-Condon do PFP em solução de (a) TFH, (b) PDVS, (c) PDHS e (d) PDHSS. A concentração de PFP é 5,05x10⁻⁷ mol L⁻¹ para o espectro de absorção UV-vis e 5,05 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o espectro de emissão. As **Figura 3.11.** Espectros normalizados eletrônicos de absorção e de emissão (λ_{exc} = 370 nm) dos híbridos (a) PDHS-PDVS-/-PFP-1, (b) PDHS-PDVS-/-PFP-2 e (c) PDHS-PDVS-I-PFP-3 e curvas de decaimento de emissão (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 405 nm) para os híbridos (a') PDHS-PDVS-/-PFP-1, (b') PDHS-PDVS-/-PFP-2 e

(c') PDHS-PDVS-I-PFP-3. A curva IRF refere-se à função de resposta
instrumental65
Figura 3.12: Análise Franck-Condon dos espectros normalizados de (a) eletrônico
de absorção e (b) fotoluminescência (λ_{exc} = 370 nm) do material híbrido PDHS-
PDVS-I-PFP-1. As curvas pontilhadas são as curvas
simuladas67
Figura 3.13: Espectros normalizados de absorção e emissão (λ_{exc} = 370 nm) e as
curvas de decaimento de fotoluminescência (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 433 nm) dos
materiais híbridos PDHSS-PDVS-h-PFP-X: (a') X = 1; (b') X = 2 e (c') X = 3. A
curva IRF refere-se à função de resposta instrumental70
Figura 3.14: Análise Franck-Condon (linhas pontilhadas) dos espectros de (a)
absorção e (b) emissão do material híbrido PDHSS-PVDS- <i>h</i> -PFP-172
Figura 3.15. Análise Franck-Condon (linhas pontilhadas) para os materiais
híbridos (a) PDHSS-PVDS- <i>h</i> -PFP-2 e (b-c) PDHSS-PVDS- <i>h</i> -PFP-374
Figura 3.16: Voltamogramas cíclicos para os polímeros (a) PFP e (b)
F6T276
Figura 3.17: Diagrama de níveis de energia para os polímeros PVK, PFP e F6T2
e as funções trabalho para o ITO (ânodo) e os cátodos de Ca e Al. A função
trabalho do ITO, Ca e Al foi baseada na referência 5277
Figura 3.18: (a) Espectros eletrônicos de absorção (curva sólida), de
fotoluminescência no estado estacionário (λ_{exc} = 370 nm) (curvas com círculos), de
eletroluminescência (curvas com quadrados) do filme de PFP depositado por spin-
coating e aquecido a 60 °C por 30 min e (b) curva de decaimento de fluorescência
do filme de PFP (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 425 nm). A curva IRF refere-se à função de
resposta instrumental. A configuração do PLED usada foi
ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al79
Figure 3.19: Espectros de emissão resolvidos no tempo (TRES) para o filme fino
de PFP depositado por <i>spin-coating</i> usando (a) e (b) λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 410 nm -
620 nm; e (c) e (d) λ_{exc} = 404 nm, λ_{em} = 450 nm - 620 nm. Os atrasos do pulso do
laser são 0 - 4.5 ns (curvas a. e c.) e 4.5 - 6.4 ns (curvas b. e
d.)82

Figura 3.20: Curvas de densidade de corrente versus voltagem e de luminância
versus voltagem para o polímero PFP. A configuração do dispositivo foi
ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al84
Figura 3.21: Espectro EL dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI
(curva sólida) e ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al (curva sólida com círculos)86
Figura 3.22: Curvas de densidade de corrente versus voltagem e de luminância
versus voltagem para o diodo ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/Al87
Figura 3.23: Imagens de microscopia de força atômica da superfície dos filmes
usados para a fabricação dos dispositivos (a) ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI e
(b) ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al
Figura 3.24: (a) Comparação entre os espectros PL (λ_{exc} = 450 nm) e EL do filme
de F6T2 e (b) curvas de densidade de corrente versus voltagem e de luminância
versus voltagem para o copolímero F6T2. A configuração do dispositivo PLED
usado foi de ITO/PEDOT:PSS/F6T2/Ca/Al
Figura 3.25: Espectros (a) eletrônico de absorção (0,05 μ mol L ⁻¹) e (b) de PL (λ_{exc}
= 310 nm) de PFP ([PFP] = 50,0 μ mol L ⁻¹) e F6T2 ([F6T2] = 0,32 - 50,0 μ mol L ⁻¹
(0,075% a 75 % m/m) em solução de THF. O <i>inset</i> da Figura 3.25b mostra a curva
Stern-Volmer para o sistema PFP/F6T290
Figura 3.26: Decaimentos de fluorescência do PFP nas blendas com diferentes
concentrações de receptor, F6T2, (0,075 - 75% m/m) em solução de THF (λ_{exc} =
370 nm, λ_{em} = 420 nm). A curva IRF refere-se à função de resposta
instrumental91
Figura 3.27: Espectros normalizados de (a) absorção e (b) PL (λ_{exc} = 310 nm) dos
filmes finos das blendas poliméricas de PFP/F6T2 como uma função da
concentração de F6T2. O inset da Figura 3.27b apresenta a intensidade de
fluorescência do PFP versus concentração de F6T297
Figura 3.28: Decaimentos de fluorescência de filmes finos do PFP e das blendas
PFP/F6T2 com diferentes concentrações de receptor (0,075 - 75% m/m) (λ_{exc} =
370 nm, λ_{em} = 424 nm). A curva IRF refere-se à função de resposta
instrumental

Figura 3.29: Espectros de emissão resolvidos no tempo (TRES) para as blendas poliméricas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades de F6T2 (m/m) (a) 0,075%, (b) 0,37 %; (c) 0,75%; (d) 2,4%; (e) 7,5%; (f) 37% e (g) 75% (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = Figura 3.30: Espectros PL (λ_{exc} = 310 nm) (a) do filme fino de PFP/PVAc depositado em um substrato de guartzo e (b) do filme fino de PFP/PVAc depositado em um dos lados do substrato de vidro com uma fina camada polimérica de F6T2/PVAc depositado no lado oposto do substrato de vidro/PFP/PVAc. O inset apresenta o esquema para a realização deste experimento......104 Figura 3.31: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (escala de 1µm) das blendas de PFP/F6T2 com diferentes guantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) 75%.....107 **Figura 3.32:** Micrografias de epifluorescência (EFIM) (escala de 40 µm) usando $\lambda_{\text{exc}} = 340-390 \text{ nm}$ das blendas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) **Figura 3.33:** Micrografia de epifluorescência (EFIM) (escala de 40 μ m) usando λ_{exc} = 420-490 nm, das blendas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) **Figura 3.34:** Microscopia confocal fluorescente (LCFM) (escala de 25 μ m, λ_{exc} = 456 nm e λ_{em} = 490-700 nm) das blendas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) 75%......110 **Figura 3.35:** Comparação entre os espectros PL (λ_{exc} = 310nm) e EL das blendas poliméricas com diferentes quantidades de receptor F6T2 (m/m): (a) 0,0015 %; (b) 0,0075%; (c) 0,075%; (d) 0,75%; (e) 0,37% e (f) 2,4 %. A configuração dos diodos usados foi ITO/PEDOT:PSS/PFP-F6T2/Ca/Al.....113 Figura 3.36: Espectros eletrônico de absorção (curva sólida) do filme fino MDMO-PPV, fotoluminescência (λ_{exc} = 500 nm) (curva sólida com círculos) e EL (curva

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Algumas propriedades ópticas dos polímeros PFP, F6T2 e MDMO-PPV em solução de THF e em filmes finos. S = parâmetros Huang-Rhys, SS = deslocamento de Stokes, absortividade 3 = molar......46 **Tabela 3.2:** Decaimentos de tempo de vida do PFP ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 424$ nm), F6T2 (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 499 nm) e MDMO-PPV (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 550 nm) em solução de THF. χ^2 mede a qualidade do ajuste teórico e B é a contribuição de cada espécie em um determinado tempo de vida......48 **Tabela 3.3:** Decaimentos de fotoluminescência dos filmes finos de PFP (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 424 nm), F6T2 (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 510 nm) e MDMO-PPV (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 550 nm). *B* é a contribuição do tempo de vida de cada espécie para o Tabela 3.4: Algumas propriedades ópticas do PFP em solução de THF, PDVS, PDHS e PDHSS: S = parâmetros de Huang-Rhys, Φ_{PL} = rendimento quântico PL, SS = deslocamento de Stokes, τ_{PL} é o decaimento de tempo de vida experimental usando uma função exponencial (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 420 nm).....60 Tabela 3.5: Algumas propriedades ópticas das siliconas híbridas PDHS-PDVS-/-PFP-X e PDHSS-PDVS-h-PFP-X depois da reação de hidrossililação; S = parâmetro Huang-Rhys, FWHM = largura a meia altura e SS = deslocamento de Tabela 3.6: Decaimentos de fotoluminescência do PFP nos materiais híbridos PDHS-PDVS-/-PFP-X (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 405 nm) e PDHSS-PDVS-h-PFP-X (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 435 nm); B é a contribuição de cada tempo de vida, χ^2 mede **Tabela 3.7:** Parâmetros ajustados utilizando os tempos de vida da Figura 3.26 do polímero doador PFP em solução de THF com diferentes concentrações de **Tabela 3.9.** Tempos de vida (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 425 nm) obtidos a partir das curvas de decaimento de fluorescência da Figura 3.28 do PFP e de suas blendas com diferentes quantidades (% m/m) de F6T2, *B* é a contribuição do tempo de vida para o decaimento total e χ^2 mede a qualidade do ajuste......100

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Polímeros conjugados

Apesar de existir uma tendência natural em olhar para um polímero como uma macromolécula na qual as suas unidades monoméricas se encontram ligadas por ligações covalentes simples, os polímeros orgânicos conjugados envolvem deslocalização de elétrons π , constituindo uma classe de materiais tecnologicamente importantes devido as suas propriedades optoeletrônicas^{1,2,3}. O seu maior emprego envolve o uso das suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas. Estes possuem aplicações potenciais, algumas já tornadas realidades, que vão desde proteções antiestáticas e blindagem eletromagnética, até sensores de transistores orgânicos, lasers e painéis emissores de luz^{1,2}.

As características peculiares deste tipo de polímeros orgânicos, abrangendo propriedades eletrônicas de metais com baixo preço e facilidades de produção em larga escala despertaram a atenção de uma vasta comunidade científica: químicos, físicos, biólogos, engenheiros, etc. Uma das razões é a aplicação desta classe de materiais tecnologicamente interessantes na construção de diodos emissores de luz (LEDs, resultante da abreviação inglesa de "*Light-Emitting Diodes*").

Os polímeros orgânicos conjugados envolvem de um modo geral, a conjugação de grupos aromáticos e de grupos heterocíclicos. Na Figura 1.1 são apresentadas algumas estruturas de alguns dos mais importantes e conhecidos polímeros conjugados. Dentre essa classe de materiais, a de maior interesse para esta Tese é a dos polifluorenos e seus derivados.



Figura 1.1: Estrutura química de alguns polímeros conjugados: poli(*p*-fenileno vinileno)s (PPV), polifluorenos (PFO) e politiofeno (PT).

Os polímeros conjugados são caraterizados por uma alternância de ligações duplas e simples entre os átomos da cadeia principal (Figura 1.1). No conjunto dos orbitais π , o nível de mais alta energia ocupado por elétrons é denominado de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e no conjunto de orbitais desocupados π^* , o nível de mais baixa energia desocupado é denominado LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia). Em analogia aos semicondutores inorgânicos, o conjunto de orbitais π ocupados e desocupados corresponde, respectivamente, às bandas de valência e de condução nestes sistemas orgânicos. Portanto, as propriedades ópticas e semicondutoras em polímeros conjugados são determinadas pela diferença de energia (definida como o gap do material) formada entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Essa diferença de energia, para os polímeros semicondutores, está entre 1,4 e 3,3 eV (região visível do espectro eletromagnético), o que explica o seu grande potencial para aplicacões na área de dispositivos ópticoeletrônicos¹⁻¹³.

A Figura 1.2 ilustra simplificadamente os níveis de energia de um polímero conjugado e o modo como ocorre a sua excitação eletrônica. A promoção de um elétron do HOMO para o LUMO por excitação (fotônica ou eletrônica) conduz à formação de um par ligado (por interação coulombiana) elétron-buraco que se designa por éxciton, o qual se comporta como uma "partícula" móvel até localizar e se decair para o estado fundamental, com a provável emissão de fótons.



Figura 1.2: Diagramas de níveis de energia para um polímero conjugado no estado fundamental e após a criação de um éxciton singlete por excitação de um elétron do HOMO para o LUMO.

Vinculada às características eletrônicas, os polímeros conjugados apresentam também outras propriedades interessantes para o emprego em LEDs destacando-se entre elas a possibilidade de preparação de estruturas químicas diferentes, além de poderem ser misturados formando sistemas com outras propriedades; grande estabilidade química, térmica e oxidativa^{1,2,13}; alto rendimento quântico de fluorescência tanto em solução quanto no estado sólido^{1,13} e possibilidade de formarem materiais líquido-cristalinos^{2,13} com altos parâmetros de ordem e temperaturas de transição termotrópica¹³.

Esta classe de materiais inicialmente apresentou um problema que era a baixa solubilidade, decorrente do tipo de estrutura química, o que criou dificuldades para preparação dos filmes finos poliméricos e de espessura uniforme, por quaisquer das técnicas empregadas (deposição por espalhamento centrífugo de soluções, deposição por jato de tinta, formação de filmes por Langmuir-Blodgett (LB) e por automontagem^{1,11,13,14,17}). Uma alternativa encontrada para aumentar a solubilidade dos polímeros conjugados foi introduzir substituintes laterais ligados à cadeia principal sem prejudicar a conjugação da cadeia principal.

Portanto, o emprego de polímeros em LEDs pode ser atribuído às propriedades eletroluminescentes que estes compostos apresentam. A eletroluminescência é um processo de emissão de luz gerado através de excitação eletrônica, pela passagem de uma corrente elétrica no material. Esse processo pode ocorrer em materiais semicondutores inorgânicos, cristais orgânicos e polímeros orgânicos conjugados.

O fenômeno da eletroluminescência em semicondutores foi observado primeiramente por Round¹ em 1907 durante a passagem de uma corrente elétrica por um cristal (carborundum e carbeto de silício) que emitia luz amarela. A eletroluminescência em cristais inorgânicos se desenvolveu a partir de 1960 com o estudo de processos de dopagem de cristais de arseneto de gálio⁴. Em materiais orgânicos a geração de eletroluminescência se iniciou em 1963 com a utilização do antraceno⁵, porém devido à necessidade de altas tensões de operação do diodo esse tipo de material acabou não despertando muita atenção.

A primeira evidência do uso de um polímero conjugado como espécie emissora em um dispositivo LED foi conseguido em 1990 onde o grupo do professor Burroughes¹² apresentou um diodo emissor de luz utilizando o poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV), que funcionava próxima a uma tensão de 20 V emitindo uma luz amarela-esverdeada.

A atribuição do prêmio Nobel de Química⁶, do ano de 2000, a Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger resultou em grande parte do reconhecimento do pioneirismo da descoberta destes sistemas conjugados por estes pesquisadores⁷. Abreviadamente, a história desta descoberta⁶ conta que o estudante (na época) Shirakawa descobriu então que variando o solvente e as condições reacionais, era possível obter filmes de poliacetileno com cor de cobre e prata. Embora esses filmes de poliacetileno parecessem metálicos, eles não conduziram a eletricidade tão bem como um metal. Esses pesquisadores observaram que o tratamento do filme de poliacetileno com iodo molecular (em um processo conhecido como dopagem) (Figura 1.3) causava mudanças na cor original do filme e também de outras propriedades do polímero⁷. Alan Heeger foi capaz de medir a condutividade elétrica destes filmes dopados tendo descoberto que a adição de iodo molecular promovia um aumento desta de 10⁷ vezes⁷. Estes três cientistas publicaram o seu trabalho em 1977 e concluíram que a dopagem com iodo no filme de poliacetileno causa a oxidação deste, criando uma carga positiva (buraco) na cadeia do filme polimérico conjugado, fazendo com que este se torne um condutor^{7,8,9}. A carga gerada (o buraco) pela remoção do elétron pode movimentar ao longo da cadeia polimérica.



Figura 1.3: Efeito do PPV dopado com iodo molecular. Baseado na referência 10.

Atualmente diversos polímeros conjugados têm sido empregados como materiais eletroluminescentes, sendo que algumas classes destes vêm recebendo mais atenção: poli(*p*-vinilenofenilenos); polifluorenos, poli(*N*-vinilcarbazóis), politiofenos, polímeros derivados das fenotiazinas, derivados das triazinas, etc^{10, 12,13,16}. Eles possuem diversas vantagens em relação aos semicondutores inorgânicos, pois podem ser preparados LEDs flexíveis, leves, permitindo a deposição em grandes áreas com baixos custos, além de terem a possibilidade de emissão de luz em praticamente todo o espectro visível.

É importante enfatizar que estes materiais não se restringem apenas as tecnologias descritas acima, eles podem também ser empregados em novas tecnologias de células solares, emissores tipo lasers, sistemas de armazenamento de dados numéricos e circuitos integrados poliméricos^{1,2,4,13}.

1.2 Estrutura e funcionamento de um dispositivo PLED

O mecanismo de obtenção de emissão de luz empregando um LED envolve a injeção de carga (positiva), através de um ânodo transparente, como o óxido de índio dopado com estanho (ITO) e a injeção de carga (negativa), através de um cátodo (como por exemplo, alumínio) em uma camada ativa de um material semicondutor. Quando essa camada ativa é composta por um polímero conjugado eletroluminescente, o dispositivo é chamado de PLED (da abreviação inglesa *Polymer Light-Emitting Diodes*).

Em um PLED, a emissão de luz ocorre guando se verifica injeção de carga no filme fino do polímero conjugado. Este se encontra localizado entre dois eletrodos, um dos quais é transparente. Na situação mais comum utiliza-se um ânodo transparente (ITO), depositado em um vidro ou em algum substrato transparente flexível, na forma de um filme fino^{17,10,11}. O ITO possui uma elevada função trabalho, o que quer dizer, com o uso de um polímero conjugado como, por exemplo, o PPV (Figura 1.1) a energia daguele encontra-se acima do HOMO do polímero, de forma que quando se estabelece um circuito elétrico ocorre à transferência de um elétron do polímero para o eletrodo (ou transferência equivalente de um buraco do ITO para o polímero conjugado). No cátodo utilizamse metais eletropositivos de baixa função trabalho, como sejam o Al, Ca, Mg, Ag ou ainda misturas destes. Quando submetido ao potencial aplicado um elétron é injetado do cátodo para o LUMO do polímero e ao mesmo tempo um buraco adicionado ao HOMO do polímero (Figura 1.4). Como estes metais são reativos frente às moléculas de oxigênio e de água, o cátodo necessita de proteção da atmosfera.

A Figura 1.4 mostra a injeção de cargas em um PLED, onde elétrons são injetados no LUMO do polímero conjugado ocorrendo a sua redução e a formação de um radical aniônico (Pol⁻), enguanto que ao mesmo tempo elétrons são removidos do HOMO do polímero pelo anodo. Na nomenclatura convencional na área dos polímeros conjugados, estes processos são comumente referidos como a criação de um buraco (h^+) no HOMO e a injeção de elétrons (e^-) no LUMO e as espécies carregadas como polarons positivos ou negativos, ou genericamente, como transportadores de carga. Por recombinação de cargas, estas espécies podem gerar um polímero no estado excitado e outro no estado fundamental¹⁰. O estado excitado (normalmente designado como éxciton) pode decair radiativamente emitindo luz. Estes processos podem ser representados pelas seguintes reacões:
Pol**+Pol**Pol*Pol(1.1)Pol*
$$\rightarrow$$
Pol+hv(1.2)

O dispositivo PLED, mais simples, consiste em uma estrutura em monocamada, onde a camada do polímero emissor é ensanduichada entre o ânodo transparente de ITO e o cátodo metálico (Figura 1.5). O filme polimérico tem de ser suficientemente fino para poder transportar buracos e elétrons. Este deve, tipicamente, consistir em camadas uniformes de 30-300 nm de espessura, que são depositadas em solução utilizando técnicas com a de *spin-coating* (por evaporação do solvente), sobre o anodo. O cátodo é então formado por evaporação térmica do metal^{11,12}.



Figura 1.4: Injeção de cargas (elétrons e buracos) e sua recombinação em um PLED. No esquema h⁺ representa a mobilidade de um buraco (do inglês *hole*). Baseado na referência 10.

Quando uma voltagem externa á aplicada em um PLED, o polímero conjugado emissor de luz pode decair radiativamente, cuja frequência dependerá da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do centro emissor. Geralmente, os espectros obtidos pela excitação eletroluminescente são muito semelhantes aos obtidos via excitação fotônica, pois acabam gerando a mesma espécie responsável pela emissão: o éxciton.

É importante também comentar que no polímero eletroluminescente excitado, as cargas (elétrons e buracos) comportam-se como entidades diferentes das dos semicondutores inorgânicos, no sentido em que a própria estrutura local em uma molécula (ângulos e comprimentos de ligação) é alterada por adição de

um elétron (formando-se por isso um radical aniônico) ou um buraco (formando-se um radical catiônico). Esses radicais carregados (os polarons, ou bipolarons se a carga for dupla) correspondem a uma entidade constituída pela carga e pela região "deformada" da cadeia polimérica. A região do polímero conjugado que suporta a carga, e por isso se deforma, se estende ao longo de algumas unidades monoméricas¹³.

A eficiência de um dispositivo eletroluminescente pode ser definida por diversos parâmetros. Um dos mais importantes é o da eficiência interna, que traduz o número de fótons emitidos por número de elétrons injetados^{1,5}. Os primeiros dispositivos construídos tinham valores para este parâmetro de aproximadamente $0,01\%^{10}$. No entanto, modificações tanto na qualidade dos materiais como nas estruturas dos dispositivos conduziram valores que são de algumas unidades de percentagem. A eficiência quântica interna, η , do dispositivo é dada por^{1,11,13}:

$$\eta = \gamma . r_{st} . \Phi_F \tag{1.3}$$

onde γ é a eficiência da recombinação de cargas (buraco-elétron), r_{st} é a razão entre os estados singleto e tripleto formados por recombinação de carga e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência do polímero no filme.

Portanto a injeção de cargas, o seu transporte no filme polimérico e a sua recombinação para a geração do éxciton com emissão de luz são os principais parâmetros que devem ser levados em consideração no desempenho de um PLED.

A eficiência de um dispositivo pode ser melhorada com o aumento do grau de pureza do polímero conjugado (tanto quimicamente como estruturalmente)¹⁴. As imperfeições ou defeito, podem também atuar como armadilhas para os elétrons e buracos¹⁵, sendo locais de supressão dos estados excitados, tudo isso conduzindo a perdas acentuadas da eficiência dos diferentes processos ocorrentes no dispositivo.

Outra maneira de melhorar a eficiência de um PLED é a presença de camadas transportadoras de buraco (HTLs, do inglês *hole transport layers*) e

camadas transportadores de elétrons (ETL, do inglês *electron transport layers*), formando um tipo de estrutura em multicamadas onde entre os eletrodos (anodo/catodo) há uma camada HTL, o polímero eletroluminescente e a ETL.

A eficiência de um PLED também dependerá da probabilidade do encontro elétron-buraco e do balanço entre o número de elétrons e buracos injetados. Este balanço de cargas, por sua vez, está associado à altura das barreiras de injeção de cargas (Figura 1.5b) e à mobilidade relativa dos elétrons e buracos na camada do polímero eletroluminescente. A Figura 1.5b ilustra os principais processos envolvidos na operação de um PLED e o papel da altura das barreiras de injeção de cargas.



Figura 1.5: (a) Estrutura em monocamada de um PLED (por exemplo, poli(9,9dioctilfluoreno) e (b) as principais etapas do seu funcionamento: 1- injeção de cargas; 2- transporte; 3- formação do éxciton por recombinação de um elétron (e⁻) e um buraco (h⁺). Δ_h é a barreira de injeção de buracos e Δ_e é a barreira de injeção de elétrons. Baseado nas referências 4 e 10.

Os fenômenos relacionados com a participação dos polímeros orgânicos em dispositivos eletroluminescentes são diferentes em vários aspectos quando comparados aos que envolvem a participação dos semicondutores inorgânicos¹³. Entre essas diferenças podem ser destacadas:

(i) dificuldade de formação dos pares polarônicos;

(ii) a faixa espectral de absorção é relativamente estreita, comparada com o espectro visível da emissão solar;

(iii) os coeficientes de absortividades molares dos polímeros conjugados são altos, de forma que altas densidades ópticas podem ser conseguidas, nos picos de absorção, em filmes com espessura menor que 100 nm;

(iv) muitos polímeros conjugados são susceptíveis à degradação na presença de oxigênio e/ou água, o que reduz a vida útil do material e prejudica o desempenho do dispositivo;

(v) a condução dá-se ao longo das ligações conjugadas e, por isso, suas propriedades eletrônicas e ópticas podem ser altamente anisotrópicas.

As dificuldades de formação dos pares polarônicos e de transporte de cargas ocorrem pelo fato de que as forças intercadeias poliméricas são tipicamente de van der Waals, sendo mais fracas que aquelas que ocorrem em cristais inorgânicos e muito fracas quando comparadas com as ligações químicas covalentes. Além disso, os polímeros conjugados formam, em geral, sólidos amorfos com baixo grau de cristalinidade, o que dificulta a recombinação de cargas. Como consequência, os estados eletrônicos são, predominantemente, intracadeias, não se formando uma estrutura típica de bandas similar ao dos sólidos inorgânicos. Como os materiais poliméricos são, em geral, desordenados ocorre uma baixa mobilidade dos portadores de carga^{16,17,18,19,20,21}.

1.3 Dispositivos poliméricos emissores de luz branca (WPLEDs)

É possível obter luz branca, combinando três diferentes comprimentos de onda. Os três comprimentos de onda misturados são denominados de cores primárias^{1,2,23,24}. A combinação mais comum é a mistura do vermelho, azul e o verde (RGB, do inglês *red-green-blue*). Outra aproximação para obter luz branca é a combinação de cores complementares, combinando somente duas cores é possível produzir luz branca. As mais usadas são o azul e o alaranjado. É importante mencionar que moléculas orgânicas geralmente têm espectro de emissão largo, portanto, a combinação de cores não exatamente complementares pode produzir a luz branca¹⁷.

Na colorimetria, o efeito visual de uma cor depende da quantidade de energia presente em cada comprimento de onda da luz em questão. A luz do Sol é composta por uma quantidade de energia aproximadamente igual de cada comprimento de onda do espectro visível. Por isto, a luz do Sol é considerada referência para a definição da luz branca. A comissão CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) propôs, em 1931, um sistema de definição de cores em termos de 3 coordenadas X, Y e Z que dependem de parâmetros físicos, tais como comprimentos de onda e distribuição espectral de energia. O espaço CIE não é uniformemente perceptível, o diagrama de cromaticidade depende do comprimento de onda dominante e da saturação. Todas as cores com a mesma cromaticidade e com luminância (medida da densidade da intensidade de uma luz refletida numa dada direção) diferentes são mapeadas no mesmo ponto.

Assim, toda cor pode ser expressa no diagrama de cromaticidade CIE (1931) mostrado na Figura 1.6. Este diagrama tem uma forma de U invertido e seu limite superior representa a luz visível monocromática (450-650 nm), ou as cores espectrais (cores do arco-íris); enquanto o limite inferior do diagrama é conhecido como a linha de roxos e representa cores não espectrais obtidas pela mistura de luz de comprimentos de onda na região do azul e vermelho¹⁷.



Figura 1.6: Diagrama de cromaticidade CIE (1991) mostrando um ponto arbitrário (x, y) e a região de luz branca, em torno do ponto (x = 0.33 e y = 0.33).

O diagrama CIE de cromaticidade mostrado na Figura 1.6 apresenta todos os valores de cromaticidade para as cores visíveis e a luz branca está localizada em um ponto cujas coordenadas são x = 0.33 e $y = 0.33^{23,24,25}$.

Portanto, desde a descoberta dos PLEDs esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de novos materiais bem como sua arquitetura e os processos de fabricação para a preparação de diodos com melhores desempenhos²²⁻²⁶. Neste sentido a preparação de diodos poliméricos capazes de emitir luz branca (WPLEs, do inglês *withe polymer emitting diodes*) têm sido muito pesquisada^{1,2,23-25}.

A construção de WLEDs, utilizando polímeros conjugados eletroluminescentes que fornecerão os requisitos propostos pela RGB, pode ser conseguida por diferentes combinações:

(i) misturas de pequenas moléculas eletroluminescentes com polímeros conjugados (sistema doador-receptor) (Figura 1.7a)²⁴⁻²⁸;

(ii) construção de sistemas em multicamadas em que cada camada é composta de pequenas moléculas e/ou polímeros eletroluminescentes (Figura 1.7b)^{24,29-31};

(iii) criação de uma monocamada a partir de uma mistura de vários materiais exibindo várias bandas de emissão (Figura 1.7a)³²⁻³⁶,

(iv) uso de uma única monocamada contendo um polímero que possua unidades monoméricas (ou grupos laterais) que emitam em toda a faixa do visível (Figura 1.7d)^{37,38} e;

(v) combinação de camadas em dispositivos do tipo *tandem* (Figura 1.7c)³⁹.

Além disso, depois de escolher os materiais ativos, a arquitetura do dispositivo deve ser otimizada para melhorar o desempenho do mesmo em termos de saída de luz, de tensão de funcionamento (voltagem para o início de operação do dispositivo, do inglês *turn on*), transporte de cargas e propriedades luminosas^{23,24,29}.

Diodos que usam pequenas moléculas orgânicas já estão comercialmente disponíveis²⁵. No entanto, o uso de polímeros em dispositivos emissores de luz branca surgiu como uma proposta em desenvolver tecnologias promissoras para

grandes áreas incluindo o uso de dispositivos flexíveis e iluminação de ambientes interno e externo^{23,25}.

Além do mais os pesquisadores estão cada vez mais interessados em WPLEDs devido à possibilidade de substituir o alto vácuo e os processos de evaporação térmica (empregando altas temperaturas) que são usados para fabricar dispositivos que emitem luz branca baseados em moléculas orgânicas pequenas por técnicas em soluções empregando métodos convencionais de impressão, como por exemplo, a jato de tinta^{26,38,40-42}.

A Figura 1.7 apresenta as principais estratégias para a produção de luz branca baseadas em dispositivos poliméricos eletroluminescentes³⁸.



Figura 1.7: Abordagens empregadas para a geração de luz branca em WPLEDs: (a) mistura de cromóforos emitindo em diferentes regiões do espectro visível em uma única camada (monocamada), (b) dispositivo em multicamadas onde cada camada emite em diferentes regiões do espectro visível, (c) dispositivo conectado por várias camadas de geração de carga, e (d) dispositivo empregando apenas um polímero capaz de emitir em toda a região do visível. Figura baseada na referência 38.

De forma similar a outros materiais cromofóricos, como por exemplo, os corantes eletroluminescentes, os polímeros conjugados apresentam fotoemissão que abrange apenas uma pequena parte do espectro visível⁴³⁻⁴⁷. Para produzir emissão branca usando polímeros conjugados como camada ativa múltiplos sistemas luminescentes são necessários e têm sido mostrado que cadeias poliméricas com dois ou mais grupos emissores independentes^{25,35-37}, ou misturas de polímeros com pequenas moléculas (sistemas doador/receptor) ou com *quantum dots*^{32,33}, ou ainda, com *nanoplates*^{48,49} tem sido estratégias empregadas para fornecer luz branca. Sistemas com emissões exciméricas ou exciplexas⁵⁰; em bicamadas³⁸, em multicamadas de polímeros³⁸ bem blendas como poliméricas^{28,43,51,52} são também alternativas empregadas com sucesso para a fabricação de WPLEDs. A utilização de blendas poliméricas, ou seja, a mistura física de dois polímeros representa uma abordagem menos dispendiosa para obter luz branca com melhor desempenho³⁸⁻⁴⁰.

Embora todos os métodos referidos acima para a construção de WPLEDs tenham sido apresentados com sucesso na literatura^{11,13,23-32}, dificuldades particulares estão associadas a cada um. Por exemplo, a mistura dos componentes imiscíveis gera sistemas que sofrem separações de fases como no caso das blendas poliméricas. O processo de separação de fases é comum em misturas de polímeros e resulta em uma morfologia metaestável que depende da composição e da preparação de cada blenda⁵³⁻⁶⁰. Assim, a reprodutibilidade do desempenho do dispositivo é muito complicada guando esta é empregada como camada ativa. Embora esta dificuldade particular esteja sempre presente, o desempenho de diodos utilizando blendas é frequentemente melhorado pela presença de morfologias do tipo heterojunções que facilitam a difusão dos portadores de carga^{25,51,60,61}. Além disso, os componentes das blendas poliméricas devem ser escolhidos com cuidado devido à possibilidade de ocorrência de processos de transferência de energia entre os seus constituintes^{51,52,53}. O processo de transferência de energia não radiativa (veja discussão detalhada deste processo mais adiante), como por exemplo, a transferência de energia ressonante do tipo Förster (FRET)^{10,13,51,62} pode extinguir ou diminuir o banda de

emissão do cromóforo de energia mais elevada. Este efeito depende da quantidade relativa dos doadores (componentes que emitem na região de maior energia) e receptores (componentes que emitem em energia inferior). Quando os processos de transferência de energia são muito eficazes, o dispositivo não pode emitir luz branca, pois a emissão de mais elevada energia pode ser parcialmente ou totalmente removida. Logo, evitando o processo FRET, ou minimizando a sua contribuição, o desempenho dos WPLEDs podem ser melhorados^{51,52}.

Uma abordagem possível para evitar o processo FRET é estender a faixa de emissão espectral envolvendo uma combinação de emissão eletroluminescente (EL) de cromóforos que emitam na região do azul com a excitação de uma camada externa de outro cromóforo fotoluminescente (PL) que emita em mais baixa energia no espectro visível (Figura 1.8). Este conceito⁶³ foi demonstrado pela primeira vez em 1997 para corantes EL e foi subsequentemente estendido a vários outros dispositivos EL utilizando pequenas moléculas orgânicas e partículas inorgânicas fosforescentes que foram vaporizadas ou dispersadas em matrizes inertes⁶⁴⁻⁶⁹.

A estrutura do dispositivo empregando uma combinação EL/PL é mostrada na Figura 1.8. Como estes dois componentes estão fisicamente separados por uma barreira externa (como por exemplo, vidro de quartzo), o processo FRET é completamente eliminado. Além disso, a camada do filme polimérico PL é fina possibilitando que apenas uma porção pequena da emissão EL seja absorvida com baixa diminuição da saída de luz. Ao ajustar a espessura da camada fina PL esta absorve parte da luz EL advinda do dispositivo e combinada com a emissão EL poderá fornece um dispositivo polimérico que emita luz branca. Este dispositivo combinado EL/PL também evita todas as complicações morfológicas entre os sistemas poliméricos envolvidos, uma vez que os processos de mistura dos componentes não são exigidos e como principal vantagem tecnológica a formação de heterojunções na mesma camada ativa do dispositivo é evitada. Ele também é mais atraente para a fabricação de WPLEDs, pois emprega apenas um componente como meio ativo EL e outro componente como PL, ambos são depositados de forma independentes.



Figura 1.8: Abordagem usada para a produção de luz branca empregando a combinação de um dispositivo EL e um filme PL. Baseado na referência 65.

1.4 Fotoluminescência dos polímeros eletroluminescentes

De um modo geral os polímeros conjugados eletroluminescentes absorvem fótons na região do UV-vis e emitem fótons no intervalo do visível.

Em um polímero, como os estados eletrônicos estão fortemente acoplados aos modos vibracionais, é possível representar os processos de absorção e de emissão de luz através do diagrama de Franck-Condon, em que são mostrados o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma molécula na representação de coordenadas normais do sistema (Q) como ilustrado na Figura 1.9. Em geral, o estado excitado tem um mínimo de energia em um valor diferente de Q do estado fundamental devido ao fato de as distribuições das cargas serem diferentes para os dois estados. Em ambos, as linhas vermelhas horizontais representam os modos vibracionais, indexadas com números de 0 a 2 (estes podendo ser representados por pequenos osciladores harmônicos)⁶². As transições ópticas (absorção e emissão) entre os dois estados são indicadas pelas linhas sólidas verticais e ocorrem conservando o valor de Q. Elas são conhecidas como transições Franck-Condon⁶².

Este diagrama pode fornecer uma explicação qualitativa para a formação dos espectros de absorção e de emissão dos polímeros semicondutores. Inicialmente, os elétrons se encontram no nível denotado por 0 no estado fundamental. No caso de experimentos ópticos, a excitação das moléculas é feita

através da absorção de fótons com energias iguais ou superiores ao *gap* do material. Este processo faz com que elas passem para o estado excitado. Essas são as transições 0-0, 0-1 e 0-2 mostradas no esquema à esquerda na Figura 1.9, em que o primeiro algarismo indica o nível vibracional inicial e o segundo, o nível vibracional final. A transição 0-0 não envolve nenhum modo vibracional da molécula, sendo portando, uma transição puramente eletrônica. Uma vez que os modos vibracionais estão em energias levemente acima do nível puramente eletrônico, e essa diferença é aumentada à medida que vamos para outros modos, ocorrerão também absorções em energias correspondentes a esses modos. Portanto, no espectro de absorção mostrado na Figura 1.9 é encontrado picos correspondentes às absorções 0-1 e 0-2 em energias acima do pico correspondente à transição 0-0, ou seja, em menores comprimentos de onda.

Uma vez no estado excitado, os elétrons podem perder energia via processos de relaxação (não radiativos) até alcançarem o nível de menor energia desse estado, o nível 0. Isso acontece devido ao fato de o tempo de vida do estado excitado ser muito maior que os tempos dos movimentos nucleares. Estando no nível zero do estado excitado, os elétrons recombinam, através de outras transições de Franck-Condon, retornando para o estado fundamental, sendo este um processo em que há emissão de luz. A diferença em energia entre as transições eletrônicas na absorção e na emissão é chamada deslocamento Stokes. Além do nível 0, poderá ocorrer transições para os níveis 1 e 2 do estado fundamental. Assim como na absorção, a transições 0-1 e 0-2 envolvem modos vibracionais da molécula. Portanto, para cada recombinação envolvendo um modo vibracional, há uma perda de energia correspondente à diferença entre esse modo e o nível puramente eletrônico.



Figura 1.9: Diagrama de energia potencial indicando as transições verticais (princípio de Franck-Condon) nos processos de absorção e emissão de luz. Baseado na referência 62.

Nos polímeros conjugados luminescentes as bandas de emissão geralmente são muito alargadas quando comparados aos semicondutores inorgânicos, devido à grande interação elétron-fônon e ao espalhamento da luz emitida causado por imperfeições e/ou desordem da rede polimérica. Uma característica do espectro de emissão é, portanto, a presença de réplicas de fônons, devido à relaxação de elétrons em estados excitados para os vários níveis de energia associados a estados vibronicos. Os defeitos nas cadeias poliméricas podem reduzir drasticamente a eficiência da emissão, pois os elétrons podem se recombinar de forma não radiativa com estes defeitos^{4,10,13}. A cor da emissão do polímero luminescente dependerá também de fatores como a estrutura química, o comprimento da conjugação, a morfologia do material (no caso de sólidos) e a concentração da solução polimérica⁴³. A estrutura química do polímero luminescente tem forte influência sobre a região espectral de emissão, justamente porque a partir dela se definem os níveis de energia (HOMO e LUMO) da macromolécula.

O rendimento guântico de fluorescência (Φ_{Pl}), que é a razão de fótons absorvidos pelos fótons emitidos, dos polímeros conjugados depende da sua estrutura química^{10,13}, uma vez que a fluorescência compete com os processos de desativação não radiativa (conversão interna e conversão intersistemas). Este último processo de desativação é particularmente importante em polímeros contendo heteroátomos, como os polímeros e oligômeros derivados do tiofeno⁷⁰ e do furano⁷¹. Em muitos destes casos a extensão do acoplamento spin-orbital, induzida pelos heteroátomos é, em grande parte, responsável por esta contribuição^{10,62}. Para polímeros conjugados como no caso dos poli(9,9-di-noctilfluoreno) (PFO), observou-se experimentalmente que os rendimentos quânticos em solução dificilmente estão próximos da unidade^{13,72}. No entanto, os rendimentos quânticos de fluorescência em filmes são muito inferiores^{11,13,72,73}. Diversas observações têm sido apontadas como forma de explicar esta diferença entre o comportamento em solução e no estado sólido. Nestas incluem-se a formação de excímeros não emissivos⁷⁴, agregados^{13,74}, ou pares polarônicos⁷⁵, interações entre cadeias e migração de energia para locais de defeitos químicos ou físicos, que podem funcionar como armadilhas de energia^{13,73,74,75}. Muito esforço tem sido feito para a otimização dos rendimentos quânticos de fluorescência nestes sistemas, incluindo o aumento da rigidez da cadeia, o decréscimo das interações intercadeias e a alteração da morfologia do filme polimérico^{13,72,74}.

Em relação ao comprimento de conjugação da cadeia polimérica observouse que quanto maior o tamanho efetivo da conjugação, mais deslocados para valores menores de energias estarão os espectros eletrônicos de absorção e de emissão do composto. O tamanho efetivo de conjugação é definido pelo valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos com diferentes tamanhos de unidades adjacentes conjugadas¹⁶.

1.5 Mecanismos de transferência de energia

Diversos mecanismos de transferência de energia podem ocorrer quando duas moléculas interagem e pelo menos uma delas está em um estado eletrônico

excitado^{62,76,78}. Esses mecanismos de transferência de energia podem ser radiativos ou não radiativos. Os dois principais mecanismos, normalmente considerados para o processo de transferência de energia não radiativa, são o de Förster⁶², envolvendo o acoplamento dipolo-dipolo entre um doador e um receptor e o de Dexter⁶² envolvendo um mecanismo de transferência de elétrons. Em ambos os mecanismos o receptor deve ter energia mais baixa do que o estado excitado do composto doador envolvido na transferência. A transferência de energia do tipo Förster pode ocorrer através de distâncias relativamente longas (até algumas dezenas de nanômetros), requerendo, no entanto, que exista uma boa sobreposição espectral entre o espectro de emissão do doador (que pode ser um polímero conjugado luminescente) e o espectro de absorção molar^{13,62}. Como consequência, este mecanismo deverá ser o de maior importância para transferência de energia entre estados singlete-singlete, tal como é observado em PLEDs empregando sistemas de blendas poliméricas⁷⁶.

Baseado nesses processos de transferência de energia é possível controlar a cor da emissão em um PLED usando diferentes polímeros na mesma camada ativa, como por exemplo, o uso de blendas poliméricas⁷⁷.

No processo de transferência de energia não radiativa, pode ocorrer a transferência de energia ressonante do tipo Förster (FRET) (de acordo com a definição da IUPAC) ⁷⁸, onde interações do tipo dipolo-dipolo entre os dois cromóforos (doador/receptor) induzirá a transferência de energia e a eficiência entre o par doador/receptor (r) pode ser relacionada com a sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do receptor. Neste processo o raio de Förster (R₀) é a distância entre o doador e o receptor na qual a probabilidade de transferência é igual à probabilidade de decaimento radiativo (com emissão de luz)^{13,79}. A razão para a parcial diminuição da intensidade de emissão do doador é a distância entre os doadores e receptores. Se alguns pares doador/receptor estiverem a distâncias menores que o raio de Förster (R₀) a probabilidade de o processo FRET ocorrer será mais eficiente (R₀ > r), na situação contrária (R₀ < r) o processo FRET será menos eficiente^{13,62,79}.

Outro tipo de transferência de energia é a radiativa que também é conhecida como processo de transferência de energia trivial (seguindo as recomendações da IUPAC)⁷⁸. Esta transferência pode contribuir para a diminuição da intensidade de emissão do doador em sistema doador/receptor (como no caso de blendas poliméricas)^{80,82}. Neste processo, o doador absorve e emite um fóton, o qual pode ser novamente absorvido por uma molécula de receptor como mostrado nas equações abaixo¹³:

 $Pol^* \rightarrow Pol + hv$ (etapa de emissão do doador) (1.6) hv + Receptor \rightarrow Receptor^{*} (etapa de absorção pelo receptor) (1.7)

Neste processo não é requerido nenhuma interação entre o doador e o receptor, mas é fundamental que ocorra a sobreposição espectral entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do receptor^{13,62,78,79,80}. Também devem ser levadas em consideração a espessura da amostra (caminho óptico) e a concentração do receptor no processo de transferência de energia radiativa^{13,62}. Em geral, no processo de transferência de energia radiativa^{13,62}. Em geral, no processo de transferência de energia radiativa a banda de emissão do doador tem sua intensidade diminuída (ou perturbada) apenas na região de sobreposição espectral entre o doador e o receptor^{62,80,81,82,83}.

Portanto, quando dois componentes poliméricos cromofóricos são misturados para a preparação de blendas novas propriedades (físicas ou químicas) podem surgir, ou as propriedades que antes eram vistas em cada componente separadamente podem ser melhoradas (ou intensificadas)^{85,86}. Em dispositivos poliméricos emissores de luz ou dispositivos fotovoltaicos o uso de blendas poliméricas como camada ativa é uma abordagem atraente para aperfeiçoar as características dos dispositivos^{80,86}. Em um PLED os componentes da blenda polimérica (doador/receptor) podem ser escolhidos para fornecer uma eficiente injeção de elétrons e buracos onde a recombinação destas cargas tem a probabilidade de ocorrer de forma eficiente na interface do doador/receptor. Além disso, os aspectos morfológicos nestes sistemas são muito importantes, os quais podem levar a sistemas com diferentes morfologias ou separações de fases. As

separações de fases em blendas afetam muito a morfologia e têm sido intensamente estudada em diferentes sistemas poliméricos^{84,85,86}. Desse modo, um estudo relacionando a morfologia, a transferência de energia e o método de preparação dos filmes é importante para aperfeiçoar o desempenho de uma blenda em dispositivos óptico-eletrônicos^{86,87,88}.

Normalmente, a miscibilidade de uma blenda é avaliada por técnicas como DSC (do termo em inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) ou DMTA (do inglês, Dynamic Mechanical Thermal Analysis), que se baseiam na obtenção de um único valor de temperatura de transição vítrea (T_{a}) para blendas miscíveis⁸⁸. No entanto, esse método requer que haja alguma miscibilidade, já que essas técnicas não possuem alta sensibilidade⁸⁸. Dessa forma, as mesmas atuam somente como indicadores indiretos da distribuição espacial dos componentes na blenda. Por outro lado, há outros métodos que podem ser usados para se determinar o grau de miscibilidade com resoluções espaciais bem diferentes^{13,86,88}. Um desses métodos é a transferência de energia não radiativa^{78,88,89} que é capaz de discriminar a miscibilidade numa escala nanométrica já que a transferência de energia ocorre na região onde há interpenetração das cadeias poliméricas. Portanto, medidas de fotoluminescência no estado estacionário e resolvidas no tempo tem sido técnicas amplamente empregadas para estudar a transferência de energia em blendas poliméricas^{45,47,51,52,56,58,73,80,88,89}; e elas indicam que a transferência de energia nestes sistemas pode ocorrer envolvendo diferentes transferência energia etapas processos de de intra como os е intercadeias^{45,51,52,90,91}, a migração de energia de excitação de moléculas doadoras para moléculas receptoras, etc⁹².

1.6 Fotofísica e eletroluminescência de polifluorenos e derivados

Os polifluorenos, uma classe especial de polímeros conjugados, são dos mais importantes candidatos emissores de luz azul para utilização em PLEDs para aplicações em iluminação e como mostradores^{10,93}. Estes polímeros combinam valores altos de rendimento quântico de fotoluminescência com uma boa

estabilidade térmica e boa solubilidade em uma vasta gama de solventes^{13,73}. Eles podem ser copolimerizados ou dopados com fluoróforos apropriados podendo emitir em grande parte da região do espectro visível⁹⁴. Além disso, fases líquidas cristalinas dos polifluorenos são também possíveis, possibilitando a preparação de filmes poliméricos emissores de luz alinhados e polarizados⁹⁵ podendo atuar como fontes de iluminação para mostrados baseados em cristais líquidos.

Outra característica importante nesta classe de polímeros conjugados, é que as propriedades ópticas e eletrônicas são fortemente influenciadas pela sua estrutura química e morfológica⁹⁶⁻¹⁰².

Um fator importante levado em consideração no desempenho de dispositivos óptico-eletrônicos é a morfologia dos polifluorenos, onde diferentes resultados indicaram que a predominância de polifluorenos com fases cristalinas (morfologicamente mais ordenadas) apresentaram melhores resultados em relação aos polifluorenos com fase desordenada (também conhecida como fase vítrea ou amorfa)^{96,98,99}.

Este polímero e seus derivados apresentam diversas morfologias em diferentes condições experimentais, onde fases ordenadas (cristalinas) e não cristalina (amorfa) podem ser formadas, entre elas destacando-se a fase nemática (N) (fase líquida cristalina), a fase desordenada (amorfa) e as fases cristalinas (α , $\alpha' \in \beta$)⁹⁵⁻¹¹¹. A fase desordenada (fase vítrea ou amorfa), por exemplo, foi observada quando filmes de polifluorenos, depositados por técnica de *spincoating*, foram preparados de soluções que dissolveram em grande extensão as cadeias polimérica do PFO (bons solventes)^{103,104,110,111}.

A fase nemática (líquida cristalina) pode ser produzida nos filmes amorfos através de tratamento térmico acima do ponto de fusão do polifluoreno (166 $^{\circ}$ C) e bem abaixo da sua temperatura de decomposição térmica^{98,105-107}. Já a fase β apresenta uma estrutura mais ordenada morfologicamente e com maior extensão da conformação planar (maior conjugação crítica das cadeias de polifluorenos). Nesta fase as cadeias de polifluorenos adotam um arranjo lamelar⁹⁸, onde os monômeros ao longo da cadeia estão rotacionados em 165^o em relação aos monômeros vizinhos aumentando a planarização das cadeias de

polifluorenos^{98,105-111}. No entanto, sabe-se que fase β em filmes finos é uma fase metaestável, e a partir de 80 ºC ela deixa de existir não sendo recuperada após o resfriamento até a temperatura ambiente^{98,111}. A fase β pode ser preparada por diferentes metodologias: através de soluções de "pobres" solventes (solventes que não solubilizam bem as cadeias das macromoléculas)^{98,105,106}, pela mistura de solventes/não solventes¹⁰⁷, bem como em filmes de PFO submetidos à atmosfera de vapor de solvente^{108,109}. Portanto, diferentes tentativas para preparar diodos emissores de luz com fases emissivas morfologicamente ordenadas em materiais complexos ou em sistemas de multicomponentes ainda é um desafio e têm sido intensamente estudada^{96,102, 110, 111}. Para conseguir estes objetivos algumas estratégias têm sido levadas em consideração: mudanças nas condições de processamento da macromolécula usando diferentes solventes, processos de deposição (formação de filmes finos), etapas de aquecimento, entre outros com a intenção de aumentar o ordenamento das cadeias poliméricas dos polifluorenos^{102,110,111}.

A primeira estratégia, ou seja, o uso de diferentes solventes é usada para modificar a morfologia dos polifluorenos^{110,111}. O aquecimento, em condições especiais, leva a transformação dos filmes de PFO inicialmente desordenados a ordenados (fases cristalinas α ou β), nestas condições as emissões foto e eletroluminescentes do PFO são deslocadas para a região do vermelho no espectro eletromagnético^{112,113}. Ainda em relação às fases mais ordenadas, a formação da fase β dos polifluorenos é influenciada pelo tamanho do segmento da cadeia lateral do polímero onde foi observado que grupos alquílicos laterais entre cinco e dez átomos de carbono favorecem a formação de fases ordenadas de polifluorenos ^{117 - 120}, como foi observado recentemente empregando líquidos iônicos¹²¹. Estes podem induzir a formação da fase β do PFO através de um sistema de automontagem cooperativo via ligações de hidrogênio, interações π - π (do inglês, π - π stacking) e interações hidrofóbicas¹²¹ como mostrado na Figura 1.10.

Embora a fase β dos polifluorenos e seus derivados tenha sido intensamente estudada⁹⁸⁻¹⁰⁹, pouca atenção é dada a fase $\alpha^{112,113}$.

Os polifluorenos com fase α tem suas cadeias empacotadas com um arranjo ortorrômbico e em filmes finos ela pode ser formada em temperaturas próximas a cristalização do PFO (~ 130 °C)^{98,107,112}. Os monômeros ao longo das cadeias de polifluorenos estão rotacionados a 135º, fazendo com que a planarização das cadeias seja menor em relação à fase β , isto justifica o fato de que na primeira (fase α) as propriedades espectroscópicas encontram-se entre as fases desordenada (amorfa) e ordenada (fase β). Neste sentido, Chen *et al.*^{112,113} mostraram que a fase ordenada α do PFO pode ser obtida pelo tratamento dos filmes poliméricos a diferentes temperaturas 60-120 °C em determinado tempo e temperatura controlados (atmosfera de N₂) com a produção de um material altamente luminescente e com propriedades elétricas melhoradas (em relação à fase desordenada do PFO).



Figura 1.10: Representação do mecanismo proposto para a formação da fase β do PFO em líquidos iônicos. Baseado na referência 121.

Há diferentes metodologias para acompanhar a formação de suas diversas fases, incluindo análises de difração de raios X^{98,99, 122, 123} e métodos ópticos^{109,121,124,125,126,127}. Os espectros eletrônicos de absorção e fotoluminescente

são os mais usados para distinguir as fases morfológicas dos polifluorenos e, em particular, a fase mais cristalina β pode ser caracterizada através do aparecimento de uma banda de absorção mais estreita em regiões de mais baixa energia (ao redor de 430 nm), por bandas de emissão mais estreitas deslocadas para a região do vermelho com progressões vibrônicas Franck-Condon bem definidas (na região de 440 nm a 460 nm)^{98,118,119,120,121,128,129,130} e; pelo aumento do rendimento quântico luminescente à temperatura ambiente (próximos de 60 %)¹⁰⁹. A fase ordenada α apresenta uma estrutura vibrônica bem definida no espectro fotoluminescente, porém as bandas de emissão estão centradas na região de 431 nm, 455 nm e 485 nm, e a banda de absorção é apenas diferenciada da fase desordenada (vítrea) pela cauda deslocada para a região do vermelho a 420 nm^{112,113}. Devido à absorção UV-vis das fases cristalinas serem deslocadas para a região de mais baixa energia, elas se sobrepõem fortemente com as bandas de emissão da fase desordenada dos polifluorenos, ocorrendo com eficiência o processo de transferência de energia do doador (fase desordenada) para o receptor (fases cristalinas). Geralmente apenas a emissão da fase mais cristalina é a observada devido ao eficiente processo de transferência de energia nestes sistemas^{130,131,132,133}. Tem sido mostrado que as fases ordenadas (fases $\alpha \in \beta$) de polifluorenos apresentam propriedades eletroluminescentes melhoradas em relação à fase desordenada devido ao melhor transporte e recombinação de cargas nos domínios mais ordenados destas fases cristalinas^{112,113,134}.

Como um exemplo da segunda estratégia, isto é, onde grupos aromáticos estão convergindo para um processo de ordenamento induzido pela rede da matriz, tem se mostrado que alguns polissiloxanos podem controlar o processo de agregação de grupos antraceno e carbazol ligados quimicamente às cadeias das siliconas ^{135,136}. Esta agregação segue uma característica diferente quando comparada aos polímeros similares compostos apenas de material orgânico^{135,136}. Seguindo esta direção à agregação de moléculas fluorescentes, como por exemplo, o carbazol, pode ser controlada usando polímeros inorgânicos (neste caso as siliconas reticuladas)^{123,137,138}.

1.7 Objetivos

Esta Tese tem como objetivo geral estudar as propriedades foto e eletroluminescentes de sistemas poliméricos baseados nos polímeros poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-*co*-(9,9-di-{5'-pentanil}-fluoreno-2,7-diil)] (PFP), poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-diil)-alt-*co*-(bitiofeno)] (F6T2) e poli [2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxy) -1,4 -fenilenovinileno] (MDMO-PPV) (as estruturas químicas são mostradas na Figura 1.11).

Primeiramente será apresentada a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânico luminescentes baseados em PFP e polissiloxanos (siliconas com diferentes graus de reticulação) com a intenção de controlar as propriedades morfológicas do polímero luminescente e o entendimento das suas propriedades fotoluminescentes tanto em solução como no estado sólido. Como as propriedades fotofísicas das diferentes fases morfológicas dos polifluorenos podem ser distinguidas por diferentes métodos espectroscópicos, comparações com o PFP em soluções de THF, de polissiloxanos e no estado sólido antes e depois das reações de hidrossililação foram investigadas.

Em seguida, será mostrada a correlação entre as propriedades fotofísicas, os processos de transferência de energia e as características morfológicas de blendas poliméricas compostas de um derivado de polifluoreno atuando como doador, o PFP, e o copolímero F6T2 (Figura 1.11) atuando como receptor. Alguns aspectos dos processos de transferência de energia e uma tentativa para analisar a contribuição desta transferência pelos mecanismos Förster (não radiativo) e trivial (radiativo) também serão descritos. Após um estudo detalhado das propriedades fotoluminescentes e morfológicas das blendas de PFP/F6T2, estas serão empregadas e avaliadas como camada ativa em um PLED.

Para finalizar, será apresentada a construção de um dispositivo polimérico emissor de luz branca empregando uma combinação eletroluminescente (dispositivo baseado em PFP) e fotoluminescente (filme polimérico de MDMO-PPV, Figura 1.11). A Figura 1.12 apresenta a combinação EL e PL usada para a preparação do WPLED produzido nesta Tese.



Figura 1.11: Estruturas químicas dos polímeros conjugados luminescentes usados nesta Tese: emissores na região do azul (PFP), verde (F6T2) e vermelho (MDMO-PPV).



Figura 1.12: Esquema do processo usado no dispositivo composto de um polímero eletroluminescente (PFP) e um material fotoluminescente (MDMO-PPV) para fornecer luz branca. A configuração usada do dispositivo eletroluminescente foi ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI.

Capítulo 2 - Experimental e Métodos de caracterizações

2.1 Materiais

Os polímeros poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil)-alt-co-(9,9-di-{5'-pentanil}fluoreno-2,7-diil)] (PFP) ($M_w = 6.000 \text{ g/mol}$, polidispersidade 2,3) (PFP) e poli[(9,9dihexilfluoreno-2,7-diil)-alt-*co*-(bitiofeno)] (F6T2) (M_w) = 20.000 g/mol, polidispersidade 2,2) foram obtidos da American Source Dye (ADS - Quebec, Canada). O polímero emissor na região do vermelho poli[2-metóxi-5(3',7'dimetiloctilóxi)1-,4-fenilenovinileno] (MDMO-PPV) foi obtido da Sigma-Aldrich. Os polissiloxanos: poli[(dimetilsiloxano-*co*-metilidrogeniosiloxano) terminados dimetilidrogeniosililóxi]- $H(CH_3)_2SiO$ com grupos $[Si(CH_3)_2O]_n[Si(CH_3)HO]_m$ -Si(CH₃)₂H, $\overline{M_n} = 2.555$ g mol⁻¹ (polidispersidade 1,22) com n >> m (baixo conteúdo de ligações Si-H) foi nomeado como PDHS; com n = m (alto conteúdo de ligações Si-H) foi chamado de PDHSS. O polissiloxano poli[(dimetilsiloxano-*co*-metilvinilsiloxano) dimetilvinilsililoxil]terminado com $(CH=CH_2)(CH_3)_2SiO-[Si(CH_3)_2O]_m[Si(CH_3)CHCH_2O]_n-Si(CH_3)_2(CHCH_2),$ grupos PDVS, possui $m >> n e \overline{M_n} = 14.529 \text{ g mol}^{-1}$ (polidispersidade 1,30). A Figura 2.1 apresenta as estruturas químicas dos polímeros inorgânicos Todos os polímeros inorgânicos foram fornecidos pela empresa Dow Corning Inc (São Paulo, Brasil). O índice de refração de todos os polissiloxanos é de 1,396 (valor fornecido pela empresa). As reações de hidrossililação foram catalisadas pelo complexo de platina diviniltetrametildisiloxano (catalisador de platina com cerca de 3-3,5 % m/m de íons Pt⁺ dissolvidos em poli(dimetilsiloxano) terminado com grupos dimetilvinilsililóxi) fornecido pela empresa Gelest (Karlsruhe, Germany). Poli(estireno ácido sulfônico) dopado com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT:PSS) foi obtido da Baytron P CH 8000, Bayer AG, Alemanha. O solvente tetraidrofurano (THF, anidro, 99,9%) foi obtido da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes químicos foram usados como recebidos sem nenhuma etapa de purificação adicional, com exceção do THF que foi destilado. Para a preparação das soluções poliméricas e das blendas a concentração dos polímeros foi baseada

na massa molar dos monômeros e no caso das blendas ela é representada como porcentagem em peso (% m/m) do receptor F6T2.

2.2 Parte experimental

2.2.1 Síntese de siliconas derivatizadas com polifluorenos

Siliconas com diferentes graus de reticulação usando reações de hidrossililação foram sintetizadas de acordo com os procedimentos descritos nas referências^{135,136}. Na primeira síntese, diferentes quantidades de PFP foram dissolvidas em 2 mL de THF e adicionadas ao polímero inorgânico PDVS (Figura 2.1), obtendo assim diferentes razões molares de PFP que será ligado à estrutura das siliconas. Esta solução foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. Decorrida as 2h de agitação, gotas do catalisador de Pt⁺ foram adicionadas, sob agitação, à mistura de PFP/PDVS/THF, em seguida, uma quantidade de polissiloxano PDHS foi adicionada à mistura (Pt catalisador/PFP/PDVS/THF). Rapidamente ocorreu a reação de hidrossilação e a mistura viscosa foi transferida para uma estufa a 50 °C durante 24 horas para a evaporação do solvente THF. A relação molar usada nesta reação foi de PDHS:PDVS:PHP = 0,022:0,016:X. Estas siliconas híbridas foram nomeadas como PDHS-PDVS-*I*-PFP-X, onde X é a quantidade molar de PFP usada (baseada nas unidades monoméricas do polímero) e / representa as siliconas com menor grau de reticulação. .

No segundo tipo de reação, o mesmo procedimento descrito acima foi realizado, entretanto utilizou-se o PDHSS (polímero inorgânico com alto conteúdo de ligações Si-H na cadeia principal polimérica) em vez de PDHS. A mistura contendo Pt⁺catalisador/PDHSS/PDVS/PFP/THF rapidamente formou uma silicona rígida, a qual foi transferida para uma estufa à 50 °C durante um período de 24 horas. A proporção molar de PDHSS:PDVS:PFP usada foi de 0,011:0,016:X. Os materiais produzidos neste tipo de reação de hidrossililação apresentaram uma maior quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias dos diferentes polissiloxanos e foram nomeados como PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X, onde X representa a quantidade de PFP usada na síntese e *h* representa a silicona com

maior grau de reticulação. A Figura 2.2 mostra as siliconas preparadas com diferentes graus de reticulação.

Para as reações descritas acima, as proporções de PFP usadas na mistura inicial, antes da reação de hidrossililação, foram: $X = 4,04 \times 10^{-4} \text{ mol } (1), 4,04 \times 10^{-5} \text{ mol } (2) \text{ e } 4,04 \times 10^{-6} \text{ mol } (3)$. Os compostos híbridos baseados em PFP-siliconas com baixa e alta densidade de ligações cruzadas foram chamados de PDHS-PDVS-*I*-PFP-X e PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X, respectivamente onde X = (1), (2) e (3) representa as proporções de PFP em cada material.



Figura 2.1: Estruturas químicas dos polímeros inorgânicos PDVS (m >> n), PDHS (n >> m) e PDHSS (m = n).



Figura 2.2: Preparação de siliconas com baixo (m<<n) e alto (m = n) graus de reticulação.

É importante dizer que soluções baseadas em PFP e polissiloxanos (antes das reações de reticulação) foram produzidas com intenção de se controlar o comportamento fotofísico do PFP nestes solventes. Para isso foram preparadas soluções de PFP em PDVS, PDHS e PDHSS. A concentração de PFP usada foi de 50 μmolL⁻¹ (baseada na unidade monomérica do polímero luminescente).

2.2.2 Preparação das blendas poliméricas de PFP/F6T2

Os filmes finos das blendas poliméricas de PFP/F6T2 foram preparados pela mistura de volumes adequados de soluções de THF de cada polímero com concentração de 50 µmol L⁻¹ fornecendo filmes com diferentes composições molares: 0,0075%; 0,37%; 0,75%; 2,4%; 7,5%; 37% e 75% (m/m). Estas soluções foram mantidas a temperatura ambiente no escuro (para evitar a degradação dos polímeros luminescentes) devido ao baixo processo de solubilização destas espécies poliméricas. Após a mistura destas duas soluções em diferentes

proporções, um volume de 200 µL foi colocado em um substrato de vidro devidamente limpo e o solvente foi evaporado usando a técnica de deposição de filmes por *spin-coating* (2500 rpm, 60 segundos). Os filmes foram armazenados em um dessecador para finalizar a evaporação do solvente. Todos os filmes foram preparados e mantidos nas mesmas condições experimentais.

2.2.3 Montagem dos dispositivos poliméricos emissores de luz

Os dispositivos poliméricos eletroluminescentes com a configuração ITO/PEDOT:PSS/polímero ou blenda polimérica/Ca/Al foram fabricados da seguinte maneira: inicialmente, um substrato de vidro revestido com ITO ($25\Omega/cm^2$) obtidos da Delta Technologies) foi lavado com acetona, 2-propanol e água deionizada em um banho com ultrassom. Este substrato foi seco em estufa a 130 °C durante 10 min, e subsequentemente tratado com ozônico/UV por 30 min. Sobre este substrato, uma fina camada com espessura de 30 nm do material injetor de buracos poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estireno ácido sulfônico) (PEDOT:PSS) (obtido da Baytron P CH 8000, Bayer AG, Alemanha) foi depositada por spin-coating e aquecida por 30 min a 110 °C. Em seguida, uma camada de 80 nm dos polímeros luminescentes PFP ou F6T2, ou ainda a blenda de PFP/F6T2 foi depositada também por *spin-coating* (2500 rpm, 60 segundos) usando uma solução de THF (a concentração usada para os polímeros individuais e as blendas foi de 5 mg mL⁻¹) sob atmosfera controlada de N₂. Depois da deposição da camada ativa do dispositivo, o sistema foi aquecido por 30 min a 60 ^oC. A espessura da camada polimérica foi de aproximadamente 100 nm. Finalmente, uma fina camada de cálcio (30 nm) e alumínio (100 nm) foram depositadas por evaporação térmica sob vácuo (10⁻⁶ mbar) com uma evaporadora modelo MBraun. A fabricação do dispositivo foi feita em uma atmosfera controlada (*glovebox*) (H₂O, O₂ < 1 ppm).

Para a fabricação do dispositivo usando o poli(*N*-vinilcarbazol) (PVK) como camada injetora de buracos, as mesmas condições descritas acima foram realizadas, entretanto uma camada adicional de PVK (condições: solução de THF

- 5,0 mg mL⁻¹; 3000 rpm e 60 s) foi adicionada na superfície de PEDOT:PSS/ITO. Em seguida foram adicionadas as camadas de PFP, Ca e Al. A configuração do dispositivo foi de ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/Al.

Para a fabricação do dispositivo polimérico que emite luz branca nós empregamos uma nova metodologia combinando as propriedades EL do diodo baseado em PFP e as propriedades PL do filme fino polimérico baseado em MDMO-PPV. O filtro colorido contendo o filme fino (espessura de 100 nm) do polímero emissor na região do vermelho, MDMO-PPV, foi depositado por *spincoating* (500 rpm, 60 segundos) usando uma solução de THF (MDMO-PPV = 5 mg mL⁻¹) em um substrato de quartzo limpo. Este filme foi colocado na saída de luz do diodo eletroluminescente PFP (veja Figura 1.12, na Introdução). A Figura 2.3 apresenta um aparato experimental mostrando a combinação do dispositivo EL com o filme PL.



Figure 2.3: Imagem fotográfica do aparato experimental usado para a fabricação do dispositivo polimérico emissor de luz branca com combinações de luzes EL e PF. O WPLED ligado é baseado no dispositivo com a configuração ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI + filme PL de MDMO-PPV. Baseado na referência 65.

2.4 Métodos de caracterização

2.4.1 Medidas de intumescimento nas siliconas derivatizadas com PFP

Por se tratar de um material reticulado, mediu-se o grau de reticulação dos materiais híbridos luminescentes por intumescimento com um bom solvente. Quando imerso em um bom solvente, o elastômero tende a intumescer, incorporando o solvente nos vazios da rede polimérica, até atingir o equilíbrio de intumescimento, que pode ser determinado pelo balanço entre a pressão osmótica da rede polimérica e o estiramento das cadeias, que são forçadas a assumir uma conformação mais alongada. Os ensaios de intumescimento com tolueno foram realizados a 25 °C, segundo a norma ASTM D47168, utilizando-se 3 corpos de para cada amostra testada. As amostras foram imersas prova em aproximadamente 25 mL do solvente tolueno e, em intervalos regulares de tempo, secas entre dois papéis de filtro, e imediatamente pesadas. A variação de massa das amostras em função do tempo foi determinada em uma balança analítica, até o equilíbrio de intumescimento. Após este período, os corpos de prova foram secos em estufa à vácuo a 50 ºC, por 24 h, sendo pesados logo em seguida. Os resultados apresentados constituem uma média de 3 valores obtidos para cada filme.

O cálculo do coeficiente de intumescimento¹³⁵ (Q_i) foi feito através da relação expressa na equação 2.1:

$$Q_i = \frac{m_i - m_s}{m_i} \tag{2.1}$$

onde: m_i corresponde à massa da amostra intumescida e m_s à massa da amostra seca.

O valor médio de Q_i e o respectivo desvio padrão encontrado para as siliconas com maior (PDVS-PDHSS-*h*-PFP-X) e menor grau de reticulação (PDVS-PDHS-*I*-PFP-X) foi de 1,23±0,08 e 3,03±0,05; respectivamente. Para as siliconas sem o PFP o Q_i foi de 1,32±0,05 e 3,06±0,06 para os materiais reticulados com maior e menor grau de reticulação, respectivamente.

2.4.2 Análises térmicas

Medidas termogravimétricas e suas diferenciais de temperatura (TG/dTG) foram usadas para estudar o comportamento térmico dos polímeros luminescentes, bem como dos materiais híbridos orgânico-inorgânico baseados em siliconas e PFP. As medidas de TG foram feitas em um instrumento Thermal Analysis modelo 5100 - TA, onde as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (25 °C) a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹). Cerca de 10 mg das amostras foram introduzidas em um cadinho de alumina para a realização das medidas.

As transições térmicas das siliconas híbridas luminescentes foram determinadas pela calorimetria diferencial de varredura (DSC) sob atmosfera de argônio em um instrumento da Thermal Analysis modelo DSC 2910. Inicialmente, as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente a -90 °C em uma taxa de 10° C min⁻¹ e então aquecidas, na mesma taxa de resfriamento, de -90 °C a 130 °C. Antes de fazer as medidas DSC a memória térmica da amostra foi apagada.

2.4.3 Análises morfológicas

A superfície dos filmes poliméricos e das blendas foi estudada usando a miscroscopia eletrônica de varredura (SEM), em um microscópio modelo Jeol 6360-LV, operando no modo secundário de imagem eletrônica a 30 kV com a superfície dos filmes revestidas com carbono e ouro (espessura de aproximadamente 3 nm). Imagens de microscopia epifluorescência (EFIM) foram registradas em um microscópio fluorescente invertido modelo Leica DM IRB com magnificação óptica de 50x. A excitação das amostras foi feita com uma lâmpada de mercúrio 100 W, na faixa de comprimento de onda de 340-380 nm e 420-480 nm, selecionada pelos filtros ópticos⁸⁸. As imagens de emissão foram separadas do feixe de excitação empregando um espelho dicróico ($\lambda_{exc} > 410$ nm). As imagens da superfície das blendas de PFP/F6T2 foram visualizadas nas micrografias como regiões azuis (fluorescência do polímero PFP) e regiões verdes (fluorescência do copolímero F6T2).

2.4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para os materiais híbridos orgânico-inorgânico baseados em siliconas e PFP, os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Nicolet modelo 520 usando o método de reflexão total atenuada (ATR) em um ângulo de 45 º. As amostras foram depositadas em uma superfície de ZnS. Os espectros foram registrados na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹ usando uma resolução de 2 cm⁻¹ com 64 varreduras.

2.4.5 Obtenção dos potenciais de oxidação e redução dos polímeros PFP e F6T2

Os potencias de oxidação e redução dos polímeros PFP e F6T2 foram determinados por voltametria cíclica usando um potenciostato modelo PAR 273A com um conjunto de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (Pt), um eletrodo de referência (Ag/Ag⁺ em acetonitrila) e um contra eletrodo (Pt) em eletrólito de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio dissolvido em acetronitrila (0,1 mol L⁻¹). A correção da energia foi feita empregando o eletrodo ferroceno (Fc⁺/Fc) como padrão interno. A taxa de varredura foi de 50 mVs⁻¹. O potencial padrão formal do par redox Fc⁺/Fc em acetonitrila⁴⁷ é de aproximadamente -5,1 eV e assim os orbitais HOMO e LUMO foram determinados empregando as equações⁴⁷:

$$E_{HOMO} = - (E_{[onset, ox vs. Fc+/Fc]} + 5,1)$$
 (2.2)

$$E_{LUMO} = - (E_{[onset, red vs. Fc+/Fc]} + 5, 1)$$
 (2.3)

O E_[onset] foi determinado através das curvas de voltametria cíclica, passando duas retas tangentes ao pico anódico (onde acontece a oxidação) e ao pico catódico (onde ocorre a redução) e o encontro destas retas forneceu o valor de E_[onset].

2.4.6 Espectroscopia de absorção molecular na região UVvis

Os espectros de absorção molecular foram registrados em um espectrofotômetro modelo Cary UV 2401 PC, na faixa de 200-800nm. Por causa do alto coeficiente de absortividade molar dos polímeros, os espectros de absorção UV-vis foram medidos usando soluções poliméricas com concentração de polímero de 0,05 µmol L⁻¹ (sempre calculada em termos das massas molares monoméricas).

2.4.7 Espectroscopia de fluorescência molecular no estado estacionário

Os espectros de emissão no estado estacionário de cada polímero em solução de THF ou em polissiloxanos (no caso do estudo do controle morfológico do PFP), e das blendas poliméricas (tanto em solução como na forma de filmes) foram adquiridos em um espectrofluorímetro Cary Eclipse, na faixa de 390-700 nm. Todos os espectros de excitação e emissão foram registrados à temperatura ambiente. Os espectros fotoluminescentes foram corrigidos pela intensidade da lâmpada e a resposta do detector. Para os experimentos fotoluminescentes no estado estacionário, os comprimentos de onda de excitação usados foram de λ_{exc} = 370 nm para excitar o polímero PFP e λ_{exc} = 450 nm para excitar o copolímero F6T2 tanto em solução de THF como nos filmes finos. Para os estudos de transferência de energia do PFP (doador) para o F6T2 (receptor), o comprimento de onda de excitação usado foi de 310 nm, o qual excita preferencialmente o doador PFP. No caso das soluções foi usada uma cubeta de quartzo (1,0 cm) e para os filmes um porta amostra feito no laboratório para a aquisição dos espetros de emissão. Os filmes foram orientados em uma configuração do tipo "*back-face*".

O rendimento quântico fluorescente (Φ_{PL}) do PFP em solução de THF foi determinado por comparação usando o padrão luminescente 9,10-difenilantraceno (DFA) (0,05 µmol L⁻¹) (λ_{exc} = 370 nm, $\Phi_{PL(DFA)}$ = 1,0)¹³⁹. O $\Phi_{PL}(F6T2)$ em solução de THF foi medido empregando o padrão fluoresceína sódica (FL) dissolvido em

solução aquosa de NaOH (0,05 µmol L⁻¹) (λ_{exc} = 444 nm, $\Phi_{PL(FL)}$ = 0,95)¹⁴⁰. O $\Phi_{PL}(MDMO-PPV)$ foi obtido usando o padrão rodamina B dissolvido em etanol (λ_{exc} = 520 nm, $\Phi_{PL(FL)}$ = 0,54). Nestas concentrações, as absortividades molares estão dentro de um limite onde a lei de Lambert-Beer é linearmente correlacionada com a concentração e efeitos de filtro interno são insignificantes nos espectros de emissão.

O rendimento quântico fotoluminescente dos filmes ($\Phi_{PL,filme}$) foi determinado usando uma esfera de integração do tipo Quanta- ϕ (Horiba-Jobin-Yvon F-309) equipada com uma fibra óptica (NA = 0.22-Horiba-FL-3000/FM4-3000) de acordo com a metodologia descrita por de Mello *et al.*¹⁴¹. Para o $\Phi_{PL,filme}$ de PFP foi usado um λ_{exc} = 370 nm e a emissão foi registrada na faixa de 400-650 nm e para o $\Phi_{PL,filme}$ de F6T2 foi usado um λ_{exc} = 444 nm e a emissão registrada entre 500-750 nm.

2.4.8 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

decaimentos de fluorescência foram estudados usando Os um espectrofluorímetro com contagem de fótons simples correlacionados no tempo (TCSPC) da Edinburg Analytical Instruments FL 900 com um MCM-PMT (Hamamatsu R3809U-50). Os detalhes para estas medidas foram recentemente descritos^{45,52,80,136,142}, onde um diodo de luz pulsada (laser) com λ_{exc} = 370 nm (modelo EPL-370, com largura de banda de 5 nm e limite de detecção temporal de 77 ps) foi empregado para excitar o PFP (sinais do decaimento luminescente foram registrados usando λ_{em} = 420 nm para as solução de THF e λ_{em} = 410 nm a 570 nm foram empregados para os filmes baseados em PFP). Um diodo de luz pulsada (laser) com λ_{exc} = 444 nm (modelo EPL-445, com largura de banda de 5 nm e limite de detecção temporal de 66 ps) foi empregado para a excitação do F6T2, e os sinais de decaimento foram colhidos em λ_{em} = 510 nm para as soluções de THF e os filmes finos. Para as blendas poliméricas o comprimento de onda de excitação usado foi de 370 nm e as curvas de decaimento foram registradas na faixa de emissão de 410 nm a 620 nm. O sinal do decaimento de

cada amostra foi deconvoluído do sinal do pulso do laser (IRF) usando o Ludox®, um material espalhador de luz.

Há diferentes maneiras de se ajustar as curvas de decaimento de tempo de vida: usando funções exponenciais, exponenciais discretas, funções combinadas incluindo termos de migração de energia, entre outras¹⁴³. As curvas experimentais foram tratadas usando um software F900 adquirido da Edinburgh, e os ajustes dos decaimentos foram feitos com funções exponenciais múltiplas (equação 2.4). Um bom ajuste da curva é obtido quando o valor de χ^2 está próximo da unidade.

$$F(t) = \sum_{i=1}^{N} B_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \qquad (2.4)$$

Na equação acima, B_i é o fator pré-exponencial representando a contribuição de cada componente com tempo de vida de τ_i .

Os experimentos de espectroscopia de emissão resolvida no tempo (TRES) para as blendas poliméricas de PFP/F6T2 foram realizados usando o mesmo diodo de luz pulsada (laser) descrito acima com $\lambda_{exc} = 370$ nm como fonte de excitação para excitar a macromolécula de PFP. Os sinais do decaimento de fluorescência foram registrados usando diferentes comprimentos de onda de emissão, na faixa de 420 nm a 600 nm. Cada medida foi feita em um intervalo de 10 nm, onde um tempo fixo de 300 segundos foi usado para registrar o decaimento em cada comprimento de emissão específico (na faixa de 420 - 600 nm).

2.4.9 Análise Franck-Condon e parâmetros Huang-Rhys

A análise de Franck-Condon (FC) dos espectros eletrônico de absorção e de fluorescência no estado estacionário foi realizada utilizando um modelo proposto por Heeger *et al.*¹⁴³. Este modelo parte do princípio de que a forma de linha de absorção é uma progressão de Franck-Condon de uma forma puramente eletrônica de ordem zero (isto é, na ausência de deslocamentos da coordenada nuclear):

$$\alpha(\hbar\omega) = \sum_{[\nu_i} \alpha_0 (\hbar\omega - \sum \nu_i \hbar\omega_i) \prod_i (|\langle \chi(\nu_i | \chi(0) \rangle|)^2$$
(2.5)

onde: ω_i são os modos vibracionais Raman, e o termo em parênteses representa a sobreposição finita dos níveis vibracionais nos estados fundamental e excitado. Em geral, cada transição vibrônica é caracterizada por um conjunto de S (parâmetro Huang-Rhys) e número de onda (v). No presente trabalho, implementamos o modelo incluindo até sete modos Raman. No entanto, encontramos ajustes adequados para os dados usando um único modo vibracional Raman, e, portanto, um único valor de S e v para cada amostra. A forma da linha de ordem zero, $\alpha_0(\hbar\omega)$, é assumida ser derivada de um semicondutor unidimensional, com a exceção que foi assumido uma distribuição de Gaussiana dos níveis de energia (*band gap*):

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{1}{(\hbar\omega)^2} \int d\Delta \, \frac{e^{-(\Delta-\Delta_0)^2}/\gamma^2}{\sqrt{(\hbar\omega)^2 - (2\Delta)^2}}$$
(2.6)

Da mesma forma, a análise de Franck-Condon dos espectros de fluorescência foi realizada assumindo uma progressão vibrônica de bandas lorentziana:

$$I(\hbar\omega) = \sum_{\nu_j} \frac{(\Gamma_{\nu_j}/2)^2}{(\hbar\omega) - \hbar(2\omega_0) + \sum \nu_j \hbar \omega_j)^2 + (\Gamma_{\nu_j}/2)^2} \prod_j (|\langle \chi(\nu_j | \chi(0) \rangle|)^2$$
(2.7)

A intensidade relativa dos picos vibrônicos está relacionada com o parâmetro de Huang-Rhys (S_i) pela equação:

$$I_{0-n_j} = \frac{e^{-S_j} S_j^{n_j}}{n_j!}$$
(2.8)

onde o parâmetro total de Huang-Rhys é uma medida da diferença entre as geometrias dos estados eletrônicos fundamental e excitado e é também uma medida da energia de relaxação geométrica^{143,144}.

2.4.10 Caracterizações elétricas dos dispositivos poliméricos emissores de luz

As coordenadas de cromaticidade (CIE) foram calculadas usando os espectros de EL e PL empregando o programa CIE 31 xyz.xls.

Para os dispositivos poliméricos emissores de luz, os espectros EL foram medidos usando um espectrômetro Labsphere Diode Array 2100 conectado a Labshere System Control 5500. Para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI/MDMO-PPV as emissões EL e PL foram medidas simultaneamente.

Os dispositivos poliméricos foram analisados em termos de corrente, voltagem e luminância. As medidas densidade de corrente *versus* voltagem (i x V) foram realizadas usando uma fonte Keithley 2400. A curva de luminância *versus* voltagem foi medida usando um aparelho Keithley 238 conectado a um fotodiodo.

As medidas elétricas foram todas realizadas com o dispositivo selado em atmosfera controlada.
Capítulo 3 - Resultados e discussão

3.1 Caracterizações dos materiais

3.1.1 Propriedades fotofísicas dos polímeros conjugados PFP, F6T2 e MDMO-PPV em solução

Inicialmente será dada uma abordagem das propriedades espectroscópicas (absorção, emissão no estado estacionário e resolvida no tempo) de cada polímero individual: PFP, F6T2 e MDMO-PPV.

Os espectros eletrônicos de absorcão (0.05 µmol L⁻¹) e emissão no estado estacionário (50,0 µmol L⁻¹) de ambos os polímeros em solução de THF foram analisados separadamente e são apresentados na Figura 3.1. As bandas de absorção do PFP, F6T2 e MDMO-PPV são centradas a $\lambda_{abs(PFP)}$ = 382 nm, $\lambda_{abs(F6T2)} = 448$ nm e $\lambda_{abs(MDMO-PPV)} = 487,3$ nm, respectivamente. No caso do F6T2 e MDMO-PPV um ombro no espectro de absorção na região de energia mais baixa foi visto a 499 e 514 nm para o F6T2 e MDMO-PPV, respectivamente. O deslocamento espectral das bandas UV-vis para a região do vermelho observado no copolímero F6T2 indica um forte acoplamento vibrônico entre os componentes de fluoreno e bitiofeno que constituem as unidades monoméricas do copolímero¹⁴⁵. As bandas de absorção vistas para estes polímeros podem ser atribuídas às transições π - π^* do grupo conjugado na cadeia principal das macromoléculas. O coeficiente de absortividade molar para estes polímeros são $\epsilon_{(PEP)} = 8,50 \text{ x } 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ em } \lambda_{abs(PEP)} = 382 \text{ nm}, \epsilon_{(F6T2)} = 3,45 \text{ x } 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹ em $\lambda_{abs(F6T2)} = 448$ nm e $\epsilon_{(MDMO-PPV)} = 1,12 \times 10^5$ L mol⁻¹ cm⁻¹ em $\lambda_{abs(MDMO-PPV)} =$ 487 nm para o PFP, o F6T2 e o MDMO-PPV, respectivamente, determinados usando uma curva de calibração na faixa de concentração de 0,025 - 0,72 µmol L⁻ ¹ (Tabela 3.1). Esta faixa de concentração fornece uma linearidade entre o gráfico de absorbância versus concentração.

O espectro de emissão dos polímeros são vibronicamente resolvidos com bandas 0-0 a $\lambda_{em(PFP)} = 419,1$ nm, $\lambda_{em(F6T2)} = 499,0$ nm e $\lambda_{em(MDMO-PPV)} = 586$ nm

para o PFP, o F6T2 e o MDMO-PPV, respectivamente (Tabela 3.1). As réplicas vibrônicas (0-0, 0-1 e 0-2) podem ser associadas aos modos de vibração de estiramento dos grupos aromáticos na faixa de 1200 - 1400 cm⁻¹. Foi também realizada a análise de Franck-Condon^{62,143,144} dos picos vibrônicos fotoluminescentes para estes polímeros, onde através desta os parâmetros de Huang-Rhys (S) foram calculados¹⁴³. Os valores de S = I_{0-1}/I_{0-0} = 0,50 e 0,57

foram calculados para o PFP e o F6T2, respectivamente. Estes valores sugerem que as cadeias das macromoléculas estão convergindo para uma rápida relaxação conformacional e para processos de migração de energia quando solubilizadas em THF (Tabela 3.1). É bem conhecido que os polímeros da família dos polifluorenos quando bem organizados em solução, ou no estado sólido, apresentam fases cristalinas (fases α ou β) com bandas de emissão bem definidas e mais estreitas fornecendo menores parâmetros de Huang-Rhys (S)^{142,143,144}. Outra situação possível para os polifluorenos é a presença de fases desordenadas tanto em solução quanto no estado sólido. Quando isto ocorre, o espectro de emissão apresenta bandas alargadas e parâmetros S próximos a 0,5¹³⁰; como foi observado aqui para o PFP dissolvido em THF. Este comportamento também é visto para os polímeros da família dos politiofenos estereorregulares, os quais apresentam emissão com bandas estreitas e com valores de Huang-Rhys (S) entre 1,5-2,0; porém quando as cadeias estão isoladas, o perfil das bandas PL são mais alargados e com valores menores de S ($\approx 0,7$)¹⁴⁶.

É importante comentar que a emissão do copolímero F6T2 é independente dos comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}), onde há um rápido processo de migração de energia dos grupos fluorenos da unidade repetitiva do copolímero em direção as unidades de bitiofeno (Figura 3.2)¹⁴⁵. Além disso, os espectros de absorção e de emissão dos polímeros (PFP, F6T2 e MDMO-PPV) em solvente THF não são imagens especulares, indicando que segmentos de cadeias mais curtos (menor grau de conjugação) da cadeia polimérica podem absorver energia e esta é migrada para segmentos com maior grau de conjugação crítico que emitem em mais baixa energia^{10,13,45,51,52,142,145}.

O deslocamento de Stokes foi determinado, considerando-se os $\lambda_{abs(PFP)} = 382,0 \text{ nm}; \lambda_{abs(F6T2)} = 476,0 \text{ nm} e \lambda_{abs(MDMO-PPV)} = 487,3 \text{ nm}$ (para o F6T2 este valor foi mais precisamente determinado usando o espectro de excitação que o espectro de absorção), e a banda de emissão de $\lambda_{em(PFP)}(0-0) = 419,1 \text{ nm}; \lambda_{em(F6T2)}(0-0) = 499,0 \text{ nm} e \lambda_{em(MDMO-PPV)}(0-0) = 550,6 \text{ nm}; o SS foi de 2317 cm⁻¹, 968 cm⁻¹ e 2372 cm⁻¹ para o PFP, F6T2 e MDMO-PPV, respectivamente (Tabela 3.1). Já o rendimento quântico de fluorescência dos PFP, F6T2 e MDMO-PPV em THF foi de <math>\Phi_{PL} = 0,31; \Phi_{PL} = 0,16 e \Phi_{PL} = 0,14$, respectivamente (Tabela 3.1). O rendimento quântico de fluorescência em solução foi determinado por comparação usando 9-10-difenilantraceno DFA (emissor na região do vermelho) como padrões para os polímeros de PFP, F6T2 e MDMO-PPV, respectivamente.



Figura 3.1: Espectros eletrônicos de absorção (0,05 µmol L⁻¹) e PL no estado estacionário (50,0 µmol L⁻¹) do PFP (λ_{exc} = 370 nm) (-o-), F6T2 (λ_{exc} = 450 nm) (- Δ -) e MDMO-PPV (λ_{exc} = 500 nm) (- \Box -) em solução de THF.

Tabela 3.1: Algumas propriedades ópticas dos polímeros PFP, F6T2 e MDMO-PPV em solução de THF e em filmes finos. S = parâmetros Huang-Rhys, SS = deslocamento de Stokes, ε = absortividade molar.

	λ_{abs}	λ_{em}	S	Φ_{PL}	SS	3
	(nm)	(nm)			(cm ⁻¹)	(10 ³ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
PFP-sol	382	419,1/ 440,2/472,7	0,50	0,31	2317	850
F6T2-sol	448/473	499,0/531,3/573,5	0,57	0,16	968	345
MDMO-PPV-	487/514	550,6/593,0/650,5	-	0,14	2372	112
sol						
PFP-filme	385	424,0/446,8/478,3	0,49	0,044	2384	-
F6T2-filme	462/499	510,8/540,5/576,0	0,42	0,038	697	-
MDMO-PPV-	496/530	586/626,3/680,0	-	0,029	3096	-
filme						



Figura 3.2: Espectros de excitação e emissão em diferentes comprimentos de onda do copolímero F6T2 em (a) solução e (b) na forma de filme fino.

As curvas de decaimentos de fluorescência das soluções de PFP, F6T2 e MDMO-PPV em THF são mostradas na Figura 3.3. As curvas dos decaimentos foram ajustadas com uma função monoexponencial, com tempos de vida de $\tau_{PL,PFP}$ = 0,63 ± 0,01 ns e $\tau_{PL,F6T2}$ = 0,543 ± 0,004 ns, respectivamente, enquanto para o MDMO-PPV o ajuste foi realizado usando funções biexponenciais cm tempos de

vida de $\tau_{1,MDMO-PPV} = 0,294 \pm 0,004$ ns (B₁ = 97%) e $\tau_{2,MDMO-PPV} = 1,03 \pm 0,01$ ns (B₂ = 3%) (Tabela 3.2). Estes decaimentos estão na escala de tempo geralmente observada para a família de polifluorenos e poli(*p*-fenilenovinileno) e seus derivados^{45,47,51,52,80,118,145,147}.

Portanto, de acordo com os dados espectroscópicos discutidos acima (absorção UV-vis, propriedades fotoluminescentes no estado estacionário e resolvidas no tempo) pode ser assumido que a emissão de ambos os polímeros (PFP, F6T2 e MDMO-PPV) é devida a éxcitons de cadeias isoladas e que estas macromoléculas encontram-se em fases desordenadas em solução de THF (nas concentrações aqui analisadas).



Figura 3.3: Decaimentos de tempo de vida do PFP ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}, \lambda_{em} = 424 \text{ nm}$), F6T2 ($\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}, \lambda_{em} = 499 \text{ nm}$) e MDMO-PPV ($\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}, \lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) em solução de THF. A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental.

Pela análise da Figura 3.1, pode ser observada ainda que as bandas de absorção eletrônica dos polímeros PFP e F6T2 em THF cobrem a faixa espectral de 382 a 473 nm, enquanto as bandas de fotoluminescência cobrem quase toda a região do visível do espectro eletromagnético (faixa de 400 a 600 nm) sendo interessantes componentes para a preparação de blendas poliméricas com potencial aplicação em PLEDs. A Figura 3.1 também mostra a alta sobreposição espectral entre o espectro de emissão do polímero PFP e as bandas de absorção do copolímero F6T2, indicando que há a possibilidade da ocorrência de processos de transferência de energia (não radiativa e radiativa) entre estes dois polímeros. Isto indica que o PFP pode se comportar como doador e o F6T2 como receptor em processos FRET e/ou processo de transferência de energia^{62,78,89} (veja discussão detalhada a seguir).

Tabela 3.2: Decaimentos de tempo de vida do PFP ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}, \lambda_{em} = 424 \text{ nm}$), F6T2 ($\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}, \lambda_{em} = 499 \text{ nm}$) e MDMO-PPV ($\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}, \lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) em solução de THF. χ^2 mede a qualidade do ajuste teórico e B é a contribuição de cada espécie em um determinado tempo de vida.

Polímero	τ (ns)	B(%)	χ²
PFP	$0,\!635\pm0,\!002$	100	1,117
F6T2	0,543 ± 0,004	100	1,108
MDMO-PPV	0,294 ± 0,004	98	1,025

3.1.2 Propriedades fotoluminescentes dos filmes poliméricos de PFP, F6T2 e MDMO-PPV

Os filmes finos de cada copolímero individual (PFP, F6T2 e MDMO-PPV) foram obtidos de soluções de PFP, F6T2 e MDMO-PPV em THF através da evaporação do solvente em um aparelho de *spin-coating*. A Figura 3.4 apresenta o espectro eletrônico de absorção e emissão de cada componente individual na

forma de filme (espessura dos filmes ≈ 100 nm). Para o PFP foi observada uma banda de absorção larga ($\lambda_{abs(PFP)} = 385$ nm) deslocada para a região do vermelho ($\Delta = 3$ nm) comparada ao espectro da solução de PFP em THF. A banda PL do PFP é centrada a $\lambda_{em(PFP)} = 424,0$ nm (banda 0-0) com bandas vibrônicas a 446,8 nm (banda 0-1) e 478,3 nm (banda 0-2) (Tabela 3.1)^{111,112,130,142,154,}. Uma banda alargada na região do verde (em torno de 520-530 nm) foi também vista no espectro PL que é característica de agregados π - π de polímeros PFP emitindo no estado sólido^{52,98,108,109,113,130,142}. Comparando o espectro PL do filme de PFP com a solução em THF pode ser visto que na forma de filmes as bandas de emissão estão mais alargadas devido à desordem conformacional das cadeias do polímero e também devido à presença de interações entre diferentes cadeias da própria macromolécula^{80,135,136,142,142,161}.



Figura 3.4: Espectros eletrônico de absorção (0,05 µmol L⁻¹) e PL no estado estacionário (50,0 µmol L⁻¹) do PFP (λ_{exc} = 370 nm) (-o-), F6T2 (λ_{exc} = 450 nm) (- Δ -) e MDMO-PPV (- \Box -) (λ_{exc} = 500 nm) na forma de filmes finos obtidos por *spincoating*.

Ainda em relação às propriedades de absorção e emissão do PFP, é bem conhecido que a classe dos polifluorenos pode apresentar diferentes propriedades morfológicas tanto em solução quanto na forma de filmes^{51,52,142,143}. Entre as formas morfológicas mais ordenadas podem-se destacar as fases $\alpha \in \beta$, sendo que cada uma delas apresenta bandas de emissão fotoluminescentes com estruturas vibrônicas bem definidas e deslocadas para a região do vermelho no espectro eletromagnético quando comparada com a fase desordenada vítrea tanto em solução como no estado sólido^{130,142,154,157}. Como visto pelos dados espectroscópicos apresentados acima, o PFP encontra-se morfologicamente desordenado em solução de THF e na forma de filme.

A análise de Franck-Condon foi realizada através dos ajustes dos espectros de absorção e emissão, usando modos normais de vibração Raman¹⁴³ em 1230 cm⁻¹. A intensidade das bandas de emissão 0-0 e 0-1 (I_{0-1}/I_{0-0}) foi determinada e o parâmetro de Huang-Rhys do polímero PFP foi de $S_{filme(PFP)} = 0,49$ (muito similar ao polímero em solução de THF), o qual pode ser atribuído às cadeias de polifluorenos em uma fase desordenada^{142,148}. O deslocamento de Stokes (SS) do filme de PFP foi de 2384 cm⁻¹, obtido usando o $\lambda_{abs} = 385$ nm e $\lambda_{em(PFP)} = 424,0$ nm. Todos as dados espectrais observados na Figura 3.4 e Tabela 3.1 (alargamento das bandas de absorção e emissão, parâmetros Huang-Rhys e deslocamento de Stokes) demonstraram que o filme fino de PFP é amorfo e que ele apresenta uma morfologia desordenada.

Para o filme do copolímero F6T2, o espectro eletrônico de absorção apresentou bandas centradas a $\lambda_{abs(F6T2)} = 499,0$ nm com um ombro deslocado para a região do azul ao redor de 450-460 nm (Tabela 3.1) e uma grande cauda deslocada para a região do vermelho (Figura 3.4). As bandas nos espectros de absorção e PL dos filmes também são mais alargadas quando comparadas ao F6T2 em solução de THF (Figura 3.1). O espectro de PL no estado estacionário do filme de F6T2 exibiu progressões vibrônicas bem definidas começando em $\lambda_{em(F6T2)}(0-0) = 510,8$ nm com réplicas em 540,5 nm (0-1) e 576,0 nm (0-2) (Figura 3.4). O espectro PL do filme está deslocado para o vermelho ($\Delta = 11,8$ nm) em comparação com o copolímero em solução de THF. O parâmetro Huang-Rhys

calculado para o filme de F6T2 foi de S_{filme(F6T2)} = I₀₋₁/I₀₋₀ = 0,42; sendo menor que em solução de THF (S = 0,57). Neste mesmo sentido, para o cálculo dos parâmetros de Huang-Rhys considerando apenas éxcitons intracadeias em derivados de politiofenos¹⁴⁶, um valor representativo de S está próximo a 0,7. Portanto, o pequeno valor observado para o filme de F6T2 (S= 0,42) pode ser atribuído à presença de diferentes conformações no estado sólido mudando a acoplamento elétron-fônon da rede sólida. O deslocamento de Stokes para o filme de F6T2 foi de 697 cm⁻¹ levando em consideração a banda de excitação a $\lambda_{exc(F6T2)}$ = 492,5 nm e a banda de emissão a $\lambda_{em(F6T2)}$ = 510,8 nm (Tabela 3.1). Este pequeno valor de deslocamento de Stokes sugere pequenas mudanças conformacionais envolvidas quando as moléculas de F6T2 vão do estado eletrônico fundamental para o estado excitado.

Os espectros eletrônico de absorção e de emissão ($\lambda_{exc} = 500$ nm) do MDMO-PPV são também mostrados na Figura 3.4. A emissão PL do polímero exibiu uma banda em 586,0 nm (banda 0-0) com estruturas vibrônicas a 626,3 nm (banda 0-1) e a 679,8 nm (banda 0-2). O máximo de absorção do MDMO-PPV está centrado em 496,1 nm com um ombro a 530,0 nm. As bandas no espectro de absorção UV-vis também se encontram alargadas e deslocadas para a região do vermelho ($\Delta = 8,7$ nm) em relação à banda de absorção da macromolécula em solução de THF. Os deslocamentos das bandas de absorção e emissão para a região do vermelho no filme fino de MDMO-PPV podem ser atribuídos ao novo ambiente que as cadeias das macromoléculas estão sendo solvatadas ou ainda a diferentes processos conformacionais do MDMO-PPV no estado sólido.

Em geral, há outros diferentes exemplos de polímeros^{51,52,80} que apresentam um alargamento das bandas de absorção e emissão no estado sólido, como foi observado aqui neste estudo, para as macromoléculas de PFP, F6T2 e MDMO-PPV. Este é o caso, por exemplo, de alguns polifluorenos^{51,52}, poli[2-metóxi-5-(2-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno-vinileno] (MEH-PPV)⁸⁰, poli(*N*-vinilcarbazol) (PVK)⁸⁰ e diversos outros. Isto pode ser explicado pela microeterogeneidade do meio que cria um alargamento inomogêneo das bandas de absorção e emissão. Com respeito a esta discussão, há ainda outros exemplos, incluindo alguns

derivados de polifluorenos51^{,52^{,142, 149}} e P3HT¹⁵⁰ os quais se cristalizam sob condições específicas (dependendo da estrutura química, regiorregularidade e condições de processamento das macromoléculas) onde fases ordenadas apresentam bandas mais estreitas nos espectros de absorção e emissão, como também acoplamentos elétron-fônon mais definidos (descritos pelo parâmetro de Huang-Rhys). Observando os espectros de absorção e emissão dos filmes poliméricos de PFP e F6T2 (Figura 3.4) vê-se que nenhuma evidência espectroscópica de fases cristalinas destes polímeros estão presentes^{142,149,154}.

Os rendimentos quânticos de fluorescenência para os filmes de PFP, F6T2 e MDMO-PPV foram calculados empregando uma esfera de integração e os valores obtidos foram de $\Phi_{PL,filme,PFP} = 0,044$; $\Phi_{PL,filme,F6T2} = 0,038$ e $\Phi_{PL,filme,MDMO-PPV}$ = 0,029; respectivamente (Tabela 3.1). Estes valores são menores que os valores de Φ_{PL} em solução, podendo indicar que diferentes tipos de processos de desativação intra e intercadeias e/ou migração de energia estão presentes no estado sólido.

O tempo de vida para o filme polimérico do PFP (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 424 nm) depositado por *spin-coating* foi monoexponencial, com τ = 0.565 ± 0.001 ns (Figura 3.5, Tabela 3.3). Já no caso do filme de F6T2, a curva de decaimento $(\lambda_{exc} = 444 \text{ nm e } \lambda_{em} = 510 \text{ nm})$ pode ser ajustada com uma função biexponencial fornecendo um componente mais rápido ($\tau_1 = 0.37 \pm 0.02$ ns) com grande contribuição de espécies emissoras (B₁ = 80%) e um componente mais lento (τ_2 = 1,224 \pm 0,02 ns, B₂ = 20%). Para o polímero de MDMO-PPV o decaimento de tempo de vida (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 550 nm) foi também biexponencial com os valores de $\tau_1 = 0.34 \pm 0.02$ ns (B₁ = 86%) e $\tau_2 = 1.07 \pm 0.01$ ns (B₂ = 14%). A presença de decaimentos multiexponenciais é muito comum em sistemas microeterogêneos e são frequentemente observados para polímeros no estado sólido, incluindo polifluorenos e seus derivados^{51,52,142,149,161}. Por exemplo, decaimentos multiexponenciais são observados para politiofenos com tempos de vida na faixa de escala temporal de picossegundos e nanossegundos^{145,146}. Dentro da escala temporal de nanossegundo os decaimentos são biexponenciais com tempos de vida de 0,1-0,3 ns e 0,5-1,5 ns, cujas contribuições relativas das

espécies que estão emitindo dependem da estrutura química e da regiorregularidade do polímero em estudo¹⁴⁶.



Figura 3.5: Decaimentos de fluorescência dos filmes poliméricos de (a) PFP (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 425 nm), (b) F6T2 (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 510 nm) e (c) MDMO-PPV (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 550 nm). A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental.

Tabela 3.3: Decaimentos de fotoluminescência dos filmes finos de PFP (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 424 nm), F6T2 (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 510 nm) e MDMO-PPV (λ_{exc} = 444 nm, λ_{em} = 550 nm). *B* é a contribuição do tempo de vida de cada espécie para o decaimento total e χ^2 mede a qualidade do ajuste teórico.

Polímero	τ ₁ (ns)	B ₁ (%)	τ ₂ (ns)	B ₂ (%)	χ²
PFP	0,565 ± 0,001	100	-	-	1,034
F6T2	$0,37 \pm 0,02$	80	1,22 ± 0,02	20	1,163
MDMO-PPV	0,34 ± 0,02	86	1,07 ± 0,01	14	1,050

3.1.3 Propriedades fotofísicas do PFP ligado às siliconas

Neste tópico serão enfatizadas as propriedades fotofísicas do polímero luminescente PFP ligado à rede dos polissiloxanos bem como seu controle morfológico empregando siliconas com diferentes graus de reticulação.

Portanto, parte do trabalho proposto aqui é uma tentativa de explorar o controle estrutural das cadeias de polissiloxanos sobre as conformações do polifluoreno. Para isso siliconas fluorescentes baseadas no polímero PFP (veja Figura 2.2) foram sintetizadas através da reação de hidrossililação^{151,152} de um poli(dimetilsiloxano-*co*-metilidrogeniossiloxano) terminado com grupos dimetilidrogeniosilillóxi (PDHS e PDHSS) usando diferentes proporções de poli(dimetilsiloxano-co-metilvinilsiloxano) terminado com grupos dimetilvinilsililóxi) (PDVS) atuando como agente de ligação cruzada. As estruturas destes polímeros inorgânicos foram mostradas na Figura 2.1. Pela mudança da guantidade relativa do comonômero metilidrogeniosiloxano, siliconas híbridas luminescentes com diferentes mobilidades (graus de reticulação) têm sido preparadas e estudadas neste trabalho (Figura 2.2). Como pode ser visto pela Figura 1.11 o PFP apresenta um grupamento vinílico na posição 9,9 na cadeia lateral, o qual pode facilmente reagir com os polissiloxanos e assim ser ligado quimicamente à rede destes polímeros inorgânicos fornecendo materiais híbridos orgânico-inorgânicos com

características luminescentes. O entendimento das fases amorfa e cristalina do PFP adotadas quando este é ligado quimicamente à rede das siliconas é de fundamental importância para o estudo das propriedades eletroluminescentes de filmes finos de PFP como camada ativa em PLEDs.

As reações de hidrossililação são catalisadas por íons Pt⁺ e produz polissiloxanos com ligações cruzadas^{135,136} de acordo com a Figura 2.2. Os grupos laterais do polímero PFP contendo grupos vinílicos podem reagir com os grupos Si-H dos polissiloxanos. Este foi o artifício usado neste estudo onde os grupos vinílicos laterais das cadeias do PFP foram ligados quimicamente à rede das siliconas. Nas siliconas com baixo conteúdo de grupos hidretos (-Si-H), estes estão preferencialmente nas extremidades dos polissiloxanos (Figura 2.2). Assim devido à presença de grupos Si-H principalmente nas extremidades da cadeia do polímero PDHS, o polímero luminescente PFP será ligado nos grupos terminais das siliconas reticuladas. Isto provavelmente é o caso das amostras envolvendo reações entre PDHS:PDVS:PFP. Nestas reações, o PDVS pode participar como um agente de ligação cruzada e compete com o PFP nas reações com os grupos hidretos (-Si-H).

Por outro lado, nas reações onde é usado o polímero com alto conteúdo de grupos hidretos (-Si-H) distribuídos em toda a cadeia polimérica (PDHSS) fornecerão materiais com alto grau de ligações cruzadas pela reação com o PDVS e o PFP, onde estes podem ser ligados quimicamente em diferentes posições da cadeia polimérica do PDHSS: como grupos laterais na cadeia principal ou como grupos terminais (veja Figura 2.2).

A primeira evidência espectroscópica da formação da rede das siliconas com ligações cruzadas foi observada através da comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos materiais de partida PDHS e PDHSS com os materiais híbridos produzidos após as reações de hidrossililação (Figura 3.6). A primeira característica que se pode notar pela análise dos espectros de FTIR na Figura 3.6 é a ausência da banda em 2160 cm⁻¹, um modo de estiramento característico de grupos Si-H (Figure 3.6a-b), indicando que as

reações cruzadas foram formadas, depois das reações de hidrossililação (Figura 3.6c-d)^{135,136}.



Figura 3.6: Espectros na região do infravermelho (FTIR) dos polissiloxanos (a) PDHS e (b) PDHSS e dos compostos híbridos (c) PDHS-PDVS-*I*-PFP-3 e (d) PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3.

A estabilidade térmica dos materiais híbridos contendo os polissiloxanos e o polímero luminescente PFP foi estudada através da análise termogravimétrica (Figura 3.7). Através dos termogramas foram observados perda de massa ao redor de 350 °C associada à degradação das cadeias das siliconas (PDHS-PDVS-/-PFP-3 e PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3), enquanto perdas de massa em torno de 750-800 °C foram atribuídas provavelmente ao processo de mineralização produzindo resíduos de SiC_xO_y¹⁵³. A presença do polímero PFP praticamente não afeta a estabilidade térmica dos materiais híbridos orgânico-inorgânico.



Figura 3.7: Análise termogravimétrica e sua derivada (TG/dTG) em atmosfera de nitrogênio dos materiais híbridos com PFP (a) PDHS-PDVS-*I*-PFP-3 e (b) PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3.

As transições térmicas medidas por DSC (Figura 3.8) para os materiais PDHS-PDVS-*I*-PFP-3 e PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3 apresentaram um pico exotérmico, aproximadamente, a -78 °C relacionado à cristalização da rede linear das siliconas híbridas e um pico endotérmico, aproximadamente, a -42 °C associado à fusão de domínios cristalinos das siliconas^{135,136}. As transições térmicas são praticamente as mesmas na ausência do polímero PFP devido à baixa quantidade de polímero ligado à rede das siliconas.



Figure 3.8: Curvas DSC para (a) PDHS-PDVS-*I*-PFP-3 e (b) PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3. Taxa de aquecimento = $10 \degree C \min^{-1}$, taxa de resfriamento = $10 \degree C \min^{-1}$.

3.1.3a Propriedades fotofísicas do PFP em soluções de PDVS, PDHS e PDHSS

As propriedades fotofísicas do PFP foram estudadas em soluções de PDVS, PDHS e PDHSS. Este estudo possibilita obter informações sobre as propriedades espectroscópicas das cadeias poliméricas isoladas antes das reações de hidrossililação em solventes com propriedades similares à rede dos polissiloxanos (PDVS, PDHS e PDHSS).

O espectro eletrônico de absorção do PFP em solução de PDVS (5.05 x 10⁻ ⁷ mol L⁻¹) exibiu uma banda larga centrada a λ_{abs} = 382 nm a gual é atribuída à conformação das cadeias desordenadas do polímero PFP (Figura 3.9a, Tabela 3.4)^{112,113,154}. Além disso, no espectro de absorção da solução de PDHS a banda de absorção é alargada e deslocada para a região do azul com um máximo em $\lambda_{abs} = 373 \text{ nm}$ (Figura 3.9c, Tabela 3.4). Comportamento similar foi observado para a solução de PFP/PDHSS, porém um ombro em regiões de mais baixas energias aparece ao redor de λ_{abs} = 430 nm, sugerindo que alguma quantidade da fase cristalina do PFP (fase β , com as cadeias poliméricas mais planares e estendidas) pode estar presentes em solução (Figura 3.9d, Tabela 3.4). Para os polifluorenos esta banda em regiões de mais baixa energia é atribuída à presença da fase β , aparecendo em soluções de solventes com "pobre" solubilidade (baixa solubilidade das cadeias do polímero)^{98,99,100,104,110}. Entretanto, devido à sua baixa intensidade e a sua forte sobreposição com a banda em 380 nm, algumas informações adicionais são requeridas para suportar a presença da fase β nesta solução de PFP/PDHSS (veja a seguir a discussão da análise de Franck-Condon para uma melhor compreensão desta fase mais ordenada na solução de PFP/PDHSS).



Figura 3.9: Espectros eletrônicos normalizados de absorção e de emisão (λ_{exc} = 370 nm). Os *inset* apresentam as curvas de decaimento luminescente (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 425 nm) do polímero PFP em soluções de (a) PDVS, (b) PDHS e (c) PDHSS. A concentração de PFP é de 5,05x10⁻⁷ mol L⁻¹ para os espectros de absorção UV-vis e de 5,05 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ para os espectros de emissão.

Os espectros fotoluminescentes no estado estacionário das soluções de PFP nos diferentes solventes mostraram que estes não são imagens especulares dos espectros de absorção (Figura 3.8), indicando que a excitação da energia absorvida em 370 nm migra em direção aos sítios de mais baixa energia, como geralmente é observado para a família dos polifluorenos^{109,112,118, 130,131,142}. O perfil das bandas de emissão do PFP em solução de PDVS (Figura 3.9a) exibiu progressões vibrônicas características associada à transição S₁ \rightarrow S₀ com bandas nas posições de 410,8 nm (0-0); 433,8 nm (0-1) e 454,6 nm (0-2). Os espectros PL do PFP em soluções de PDHS foram também analisados (Figura 3.9 e

Tabela 3.4), apresentando as seguintes características: para as soluções de PFP em PDHS e PDHSS todas as bandas vibrônicas estão deslocadas para a região do azul em comparação a emissão do PFP em PDVS e uma cauda relativamente mais intensa deslocada para a região do vermelho também está presente nestes espectros de emissão.

Tabela 3.4: Algumas propriedades ópticas do PFP em solução de THF, PDVS, PDHS e PDHSS: S = parâmetros de Huang-Rhys, Φ_{PL} = rendimento quântico PL, SS = deslocamento de Stokes, τ_{PL} é o decaimento de tempo de vida experimental usando uma função exponencial (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 420 nm).

	λ_{abs}	λ_{em}	S	Φ_{PL}	SS	τ _{PL} (ns)
	(nm)	(nm)			(cm ⁻¹)	
THF	382	419,1/ 440,2/ 472,7	0,50	0,31	2318	0,63 ± 0,01
PDVS	382	410,8/ 433,8/ 454,6	0,56	0,06	1835	0,46 ± 0,01
PDHS	373*	415,6/ 434,5/ 447,1	0,87	0,07	2817	0,48 ± 0,01
PDHSS	373**	410,0/ 432,2/ 454,7	0,92	0,05	2490	0,46 ± 0,01

*com uma cauda na região do azul; **com uma banda na região do vermelho ao redor de 425 nm.

A análise de Franck-Condon (FC) das estruturas vibrônicas foi estudada usando o número de ondas dos modos normais de vibração Raman do PFP em 1225 cm⁻¹ ^{143144,155}. Esta análise possibilita obter uma informação mais detalhada das conformações das cadeias poliméricas do PFP nos diferentes solventes usados. Portanto, assumido progressões harmônicas simples nas análises de FC através do espectro de emissão, a qualidade do perfil simulado está em acordo com os dados experimentais como apresentado na Figura 3.10 para o polímero PFP em soluções de PDVS, PDHS e PDHSS. Ressalta-se que no espectro de emissão da solução de PFP em PDHSS a banda deslocada para o vermelho não apresentou semelhanças com o espectro experimental, nas mesmas condições de análise FC utilizada para as outras soluções. A explicação para este "pobre" ajuste pode ser associada à presença de agregados nesta solução (PFP/PDHSS), como

já foi discutido acima (devido à presença de pequena quantidade de fase β). Os parâmetros de Huang-Rhys obtidos através da modelagem de FC foram de 0,50; 0,56; 0,87 e 0,92 para o PFP em solução de THF, PDVS, PDHS e PDHSS, respectivamente (Tabela 3.4). Estes parâmetros estão na mesma faixa dos valores comumente encontrados na literatura para as cadeias desordenadas dos polifluorenos^{130,143}.

Como já mencionado acima, a razão das bandas vibracionais do espectro de emissão está diretamente correlacionada à energia de relaxação, como esta última energia está associada às mudanças de geometrias dos estados eletrônicos fundamental e excitado, pode-se dizer que quanto maior o fator Huang-Rhys (S) maior serão as mudanças geométricas do estado fundamental para o estado excitado^{130,142,143,144}.



Figura 3.10: Análises Franck-Condon do PFP em solução de (a) TFH, (b) PDVS, (c) PDHS e (d) PDHSS. A concentração de PFP é 5,05x10⁻⁷ mol L⁻¹ para o espectro de absorção UV-vis e 5,05 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ para o espectro de emissão. As curvas pontilhadas são os espectros simulados.

O deslocamento de Stokes do PFP nas soluções de PDVS, PDHS e PDHSS, obtido considerando o máximo das bandas de absorção e emissão (banda 0-0) são mostrados na Tabela 3.4, o qual está em excelente acordo com a proposta de migração de energia depois da excitação do polímero. O deslocamento de Stokes é menor para o PDVS quando comparado com PFP em solução de THF (Tabela 3.4), indicando que a densidade de estados diminui em meios mais viscosos.

O rendimento quântico fluorescente foi medido para o polímero PFP nos três solventes e nas mesmas condições que o padrão 9,10-difenilantraceno em solvente de ciclohexano degasado com nitrogênio (Tabela 3.4)⁶². Valores altos de

rendimento quântico fluorescente para o PFP em solvente de THF foi obtido (0,31) e valores menores foram obtidos para os polissiloxanos, sendo que para a solução de PFP em PDHSS foi visto o menor valor de rendimento quântico de fotoluminescência (0,049).

As curvas de decaimentos de fluorescência do PFP nas soluções de PDVS, PDHS e PDHSS são monoexponenciais e ligeiramente mais rápidas ($\tau_{PL} \approx 0,46$ ns) que o tempo de vida observado para a solução de PFP em THF ($\tau_{PL} = 0,63$ ns)^{45,51,142,149,161} (Tabela 3.2).

Diante dos resultados discutidos pode-se concluir que o PFP se encontra parcialmente agregado em PDHSS. Os tempos de vida de emissão do PFP nas soluções foram monoexponenciais com espectros de absorção e emissão apresentando bandas alargadas. As emissões do PFP em todos os solventes têm parâmetros de Huang-Rhys característicos de cadeias desordenadas, e os deslocamentos de Stokes indicaram que a migração de energia intracadeias poliméricas foi muito eficiente. Além disso, considerando as várias informações fotofísicas (alargamento espectral, caudas de emissão deslocadas para a região do vermelho, parâmetros Huang-Rhys, deslocamento de Stokes e decaimentos de tempo de vida) pode ser concluído que em PDVS e PDHS as cadeias poliméricas são melhores solvatadas que em PDHSS, sendo que ainda neste último sistema foi visto a presença de pequena formação da fase β do polímero. Vale a pena também comentar que esta agregação é um processo intracadeias, pois as soluções de PDHS e PDHSS são diluídas, e nenhuma mudança no perfil espectral de emissão tem sido observada (Figura 3.9).

3.1.3b Propriedades fotofísicas do PFP ligado quimicamente à rede das siliconas

De acordo com a Figura 2.2 do Capítulo 2, dois tipos de siliconas híbridas com ligações cruzadas foram sintetizados. Uma fornecendo o híbrido PDHS-PDVS-*I*-PFP-X através da reação de PDHS:PDVS:PFP; e outra fornecendo o produto PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X usando a mistura de PDHSS:PDVS:PFP. Nestas duas situações X representa a concentração molar de PFP: $X = 4,04x10^{-4}$ mol (1),

4,04x10⁻⁵ mol (2) e 4,04x10⁻⁶ mol (3) usada na síntese. Em relação a estas siliconas sintetizadas, a primeira (PDHS-PDVS-*I*-PFP-X) apresenta uma menor quantidade de reticulação entre as cadeias dos polissiloxanos, e a segunda (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X) apresentam uma maior quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros inorgânicos tornando-a mais dura e quebradiça.

Os espectros eletrônicos de absorção dos híbridos PDHS-PDVS-/-PFP-X são apresentados na Figura 3.11. A posição da banda está centrada a 374 nm e o perfil do espectro dos três híbridos são muito similares, PDHS-PDVS-/-PFP-2 e -3 (Tabela 3.5). Comparando os espectros dos híbridos com aqueles das soluções de PFP em PDVS e PDHS, a posição das bandas é muito próxima, porém nos híbridos elas encontram-se mais alargadas. O alargamento das bandas é geralmente observado quando luminóforos são ligados a cadeias poliméricas atribuídas à desordem conformacional imposta pelo esqueleto polimérico^{118,121,135,136, 135,136,151}. Em relação aos espectros eletrônicos de absorção dos híbridos, nenhuma banda foi vista na região de \approx 430 nm indicando que a fase β não está presente nestes materiais, embora alguma agregação não possa ser ignorada nestes compostos.



Figura 3.11. Espectros normalizados eletrônicos de absorção e de emissão (λ_{exc} = 370 nm) dos híbridos (a) PDHS-PDVS-/-PFP-1, (b) PDHS-PDVS-/-PFP-2 e (c) PDHS-PDVS-/-PFP-3 e curvas de decaimento de emissão (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 405 nm) para os híbridos (a') PDHS-PDVS-/-PFP-1, (b') PDHS-PDVS-/-PFP-2 e (c') PDHS-PDVS-/-PFP-3. A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental.

Tabela 3.5: Algumas propriedades ópticas das siliconas híbridas PDHS-PDVS-*I*-PFP-X e PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X depois da reação de hidrossililação; S = parâmetro Huang-Rhys, FWHM = largura a meia altura e SS = deslocamento de Stokes.

Amostra	λ_{abs}	λ_{em}	S	FWHM	SS	
	(nm)	(nm)		(nm)	(cm ⁻¹)	
PFP filme	385	424, 447, 478	0,49	23	2389	
		PDHS-PDVS	-/-PFP-X			
X = 1, 2, 3	374	404, 428, 447	0,56	26	1985	
PDHSS-PDVS- <i>h</i> -PFP-X						
X = 1	374/411	433, 460, 492	0,56/0,42	14	1215	
X = 2	374/408	433, 458, 490	0,70	19	1372	
X = 3	374/406	434, 458, 488	0,95/1,42	19	1605	

O espectro de emissão do material híbrido PDHS-PDVS-*I*-PFP-1 (Figura 3.11) exibiu bandas vibrônicas alargadas e centradas a 403,8 nm (0-0); 427,8 nm (0-1) e 446,6 nm (0-2), independente da quantidade de PFP usada nas siliconas. Além disso, os espectros PL não são imagens especulares dos espectros eletrônicos de absorção indicando que uma eficiente migração de energia está ocorrendo^{52,113,121,142,161}. O deslocamento de Stokes calculado usando os espectros de absorção ($\lambda_{em} = 374$ nm) e emissão, banda PL 0-0 ($\lambda_{em} = 403.8$ nm), para os híbridos foi de 1985 cm⁻¹ (Tabela 3.5) que também corroboram com a possibilidade de processos de migração de energia. Os espectros de fotoluminescência estão deslocados para a região do azul quando comparados com as soluções de PFP nos diferentes solventes e com o filme polimérico de PPP, sugerindo uma diminuição do comprimento de conjugação crítico¹⁵⁶ das cadeias de PFP nas siliconas híbridas.

A análise FC foi realizada para os híbridos usando os modos vibracionais Raman (Figura 3.12). O parâmetro Huang-Rhys (S = I_{0-1}/I_{0-0}) foi de 0,56 independentemente da quantidade de PFP ligado às siliconas (Tabela 3.5). O valor de S para as siliconas com PFP é muito próximo àqueles para as soluções

de THF e PDVS, porém menor que aqueles encontrados para as soluções de PDHS e PDHSS.

O decaimento de fluorescência dos híbridos PDHS-PDVS-*I*-PFP-X foi de 0,54 ns e independe do conteúdo de PFP (Tabela 3.6), sendo monoexponencial como nas outras soluções (Figura 3.11, Tabela 3.6).



Figura 3.12: Análise Franck-Condon dos espectros normalizados de (a) eletrônico de absorção e (b) fotoluminescência (λ_{exc} = 370 nm) do material híbrido PDHS-PDVS-/-PFP-1. As curvas pontilhadas são as curvas simuladas.

Tabela 3.6: Decaimentos de fotoluminescência do PFP nos materiais híbridos PDHS-PDVS-*I*-PFP-X (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 405 nm) e PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 435 nm); B é a contribuição de cada tempo de vida, χ^2 mede a qualidade do ajuste exponencial usado.

Amostra	τ ₁ (ns)	B ₁ (%)	τ ₂ (ns)	B ₂ (%)	χ ²		
PDHS-PDVS-I-PFP-X							
X = 1, 2, 3	0,54 ± 0,01	100	-	-	1,064		
PDHSS-PDVS-h-PFP-X							
X = 1	0,60 ± 0,01	31,5	0,21 ± 0,02	68,5	0,946		
X = 2	0,59 ± 0,01	36,7	$0,20 \pm 0,06$	63,3	1,100		
X = 3	$0,62 \pm 0,02$	40,6	$0,34 \pm 0,05$	59,4	1,058		
PFP filme	$0,53 \pm 0,03$	100	-	-	1,078		

Em conclusão, as propriedades fotofísicas das siliconas PDHS-PDVS-/-PFP-X são independentes do conteúdo de PFP usado na síntese (valor de X nas siglas). Foi verificado que nenhum tipo de agregação está presente nestes materiais, mesmo para o composto com alto conteúdo de PFP (PDHS-PDVS-/-PFP-3). O deslocamento para a região de mais alta energia (região do azul) nos espectros de emissão no estado estacionário indica uma diminuição no comprimento de conjugação crítico das cadeias de PFP e o perfil das bandas de emissão para todas as siliconas com baixo grau de reticulação foram parecidos com o perfil de emissão das soluções de PFP em PDVS e PDHS. Os decaimentos de fluorescência destes híbridos são monoexponenciais com tempos de vida muito próximos.

Diante destes resultados, o sistema contendo polímeros inorgânicos e o polímero orgânico fluorescente (PFP) possui grande desordem conformacional, onde os segmentos de polifluorenos não estão interagindo entre si, independentemente de sua concentração; e as cadeias do polímero luminescente estão sofrendo uma eficiente relaxação conformacional antes de emitirem luz e retornarem ao estado fundamental.

Estes resultados estão em excelente acordo quando é levado em consideração que as matrizes de siliconas produzidas comportam-se como elastômeros (T_g ao redor de -80 °C)^{135,136}.

O segundo tipo de silicona produzida (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X) foi obtida pela reação de hidrossililação entre PDHSS e PDVS:PFP, onde o polissiloxano PDHSS tem uma grande quantidade de grupos -Si-H (veja Figura 2.2 no Capítulo 2). Macroscopicamente, estas siliconas são mais quebradiças quando comparadas às siliconas PDHS-PDVS-*I*-PFP-X por causa do alto conteúdo de ligações cruzadas entre as cadeias dos polímeros inorgânicos.

A Figura 3.13 apresenta os espectros eletrônicos de absorção dos híbridos orgânico-inorgânicos PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X (X = 1, 2 e 3). A banda de absorção destas siliconas é desdobrada em dois componentes: uma em mais alta energia centrada a 374 nm e outra em mais baixa energia centrada ao redor de 406 - 410 nm (Tabela 3.5). A banda em posição de mais baixa energia foi determinada

através de um espectro diferencial. Ela foi atribuída à absorção de polifluorenos com morfologia mais ordenada, fase α , presente nestas siliconas mais rígidas (com maior grau de reticulação cruzada)^{112,113}. A fase β não foi observada nestes materiais, devido à ausência da banda na região de 430 nm^{52,98,99,104,109,110,121}.

A Figura 3.13 apresenta o espectro PL dos materiais PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X, os quais exibiram mudanças significativas em termos de perfil e posição das bandas de emissão guando comparados aos PDHS-PDVS-/-PFP-X e as soluções de PFP em diferentes solventes (THF, PDVS, PDHS e PDHSS). O espectro de fluorescência do híbrido PDHSS-PDVS-h-PFP-1 mostrou bandas mais estreitas (FWHM = 14 nm) com estruturas vibrônicas bem definidas a 432,6 nm; 460,0 nm e 492,4 nm atribuídas às progressões vibrônicas 0-0, 0-1 e 0-2, respectivamente (Tabela 3.5). A posição destas bandas é similar às observadas para a fase α de polifluorenos^{112,113}. As bandas de emissão da fase α se encontram deslocadas para a região do vermelho (quando comparadas as bandas da fase desordenada) indicando que as cadeias de PFP ligadas às siliconas com maior grau de reticulação adotam uma conformação mais planar induzida pelo microambiente que força a planarização das cadeias de PFP. Este fenômeno não foi observado para as siliconas com menor conteúdo de ligações cruzadas PDHS-PDVS-/-PFP-X. A intensidade relativa da banda PL de mais baixa energia aumenta com o aumento da guantidade de PFP (Figura 3.13b-c), indicando que uma grande quantidade de outros tipos de agregados são formados nestes materiais.



Figura 3.13: Espectros normalizados de absorção e emissão ($\lambda_{exc} = 370$ nm) e as curvas de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 370$ nm e $\lambda_{em} = 433$ nm) dos materiais híbridos PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X: (a') X = 1; (b') X = 2 e (c') X = 3. A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental.

Além disso, há outra correlação importante envolvendo o perfil das bandas de emissão: uma simultânea diminuição de intensidade da banda 0-0 ao redor de 430 nm (das cadeias isoladas do polímero) e um progressivo aumento da banda ao redor de 520-530 nm (dos agregados das cadeias poliméricas), aumentando em direção a silicona com maior quantidade de PFP (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3) (Figura 3.13c). Isto é uma evidência de que os agregrados formados aumentam com a concentração de PFP nos híbridos orgânico-inorgânico envolvendo a extensão das cadeias que não estão presentes na fase desordenada do polímero. Em outras palavras, a força dirigente para a agregação do polímero de PFP parece ser uma combinação de interações π - π entre os segmentos aromáticos planares da cadeia principal no ambiente confinado imposto pela rede das siliconas (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X) e as interações desfavorecidas com o meio PDHSS-PDVS (como também já foi observado nestas soluções poliméricas).

As análises Franck-Condon (FC) para os híbridos de PDHSS-PDVS-h-PFP-X foram mais complicadas de serem estudadas devido à presença de muitos agregados emitindo em mais baixa energia. Por causa deste tipo de agregação, nenhuma simulação pode ser obtida com sucesso para o ajuste dos espectros de absorção e emissão, mesmo empregando diferentes modos de vibração Raman. Portanto, outra alternativa, para o cálculo dos parâmetros Huang-Rhys foi usada: a análise FC foi primeiramente obtida usando a banda de absorção de mais alta energia para o material luminescente PDHSS-PDVS-h-PFP-1 (Figura 3.14a). Como pode ser visto pela Figura 3.14a há uma boa correlação do perfil espectral experimental com o calculado fornecendo um parâmetro de Huang-Rhys (S) de 0.56. Depois disso, a banda de menor energia e o espectro de emissão foram analisados globalmente (Figura 3.14b) usando os modos normais de vibração Raman 1230 cm⁻¹ obtendo boa correlação com S = 0.42 (Tabela 3.5). Baseado nestes resultados foi assumido que o material híbrido PDHSS-PDVS-/-PFP-1 é composto por um sistema bifásico contendo uma fase desordenada e uma fase cristalina α, como já demonstrada pelo deslocamento para regiões de mais baixa energia e pela largura à meia altura das bandas de emissão (bandas de emissão mais estreitas) deste composto (FWHM = 14 nm)^{109,112,121,130,143}. A emissão está

associada às espécies emitindo em mais baixas energias. Logo, estas características espectroscópicas demonstram que a fase mais ordenada α atua como uma "armadilha" ou como receptor de energia da fase desordenada do PFP para a fase mais ordenada (fase α) e, consequentemente, apenas esta fase emite nos espectros PL. Os menores valores dos parâmetros de Huang-Rhys indicam que esta fase mais ordenada está presente e passa por um processo de relaxação elétron-fônon menos eficiente que a fase mais desordenada do PFP (por exemplo, nas siliconas PDHS-PDVS-*I*-PFP-X)^{130,143,144}.



Figura 3.14: Análise Franck-Condon (linhas pontilhadas) dos espectros de (**a**) absorção e (**b**) emissão do material híbrido PDHSS-PVDS-*h*-PFP-1.

A análise FC para o híbrido PDHSS-PDVS-*h*-PFP-2 seguiu o mesmo procedimento que o discutido anteriormente, isto é, inicialmente a banda de absorção de mais alta energia foi simulada e em seguida a banda de menor energia de absorção e o espectro PL foram simulados. Entretanto, dois modos normais de vibração foram usados e ambos mostraram bons ajustes nos espectros PL: $v_1 = 1169 \text{ cm}^{-1} \text{ e } v_2 = 1451 \text{ cm}^{-1}$. Comparado à amostra PDHSS-PDVS-*h*-PFP-1, o parâmetro Huang-Rhys (S) e a largura a meia altura FWHM (19 nm) são maiores em valor, indicando que o processo de relaxação elétron-fônon é mais eficiente e que este é um sistema mais desordenado, provavelmente devido à formação de grandes agregados. A presença destes agregados foi também vista na amostra mais concentrada com PFP (PDHSS-PDVS-*h*-PFP-3) onde a análise

de FC também requereu os mesmos dois modos de vibração e dois diferentes parâmetros de Huang-Rhys foram obtidos (S = 0,95 e S = 1,42) para simular as bandas de mais alta energia e de mais baixa energia no espectro PL, respectivamente (Figura 3.15, Tabela 3.5). As bandas de emissão se encontraram mais alargadas (FWHM = 19 nm). Portanto, morfologicamente estas duas amostras podem ser caracterizadas pela presença de uma fase desordenada com uma banda de absorção em regiões de mais alta energia e pela fase cristalina α com uma banda de absorção em regiões de mais baixa energia. Nesta amostra podem ser observadas (Figuras 3.13 e 3.15) bandas de emissão em baixas energias (na região do verde 520-550 nm) atribuídas à presença de agregados de PFP no estado sólido.



Figura 3.15. Análise Franck-Condon (linhas pontilhadas) para os materiais híbridos (a) PDHSS-PVDS-*h*-PFP-2 e (b-c) PDHSS-PVDS-*h*-PFP-3.

Os decaimentos de emissão ($\lambda_{exc} = 370$ nm e $\lambda_{em} = 435$ nm) foram obtidos para os híbridos PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X (as curvas são mostradas nos *insets* da Figura 3.13, Tabela 3.6). Diferentemente dos compostos PDHS-PDVS-*l*-PFP-X, todos os decaimentos das siliconas mais rígidas podem ser ajustados apenas usando funções biexponenciais, com um decaimento mais longo ($\tau_1 = 0,59-0,62$ ns) que é muito similar ao obtido para os híbridos PDHS-PDVS-*l*-PFP-X, para o filme e para as soluções de PFP (Tabela 3.6). Um componente mais rápido foi observado ($\tau_2 = 0,20-0,34$ ns) com uma grande contribuição (59-68%). Para explicar a presença destes dois decaimentos, considerou-se que nas siliconas PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X (com maior grau de reticulação) há dois tipos de microambientes ao redor das cadeias de PFP: um similar às matrizes elastoméricas onde o decaimento é próximo àqueles em solução e aos híbridos PDHS-PDVS-*I*-PFP-X (τ_1); e outro mais rígido que confina e planariza os segmentos das cadeias de fluorenos que podem interagir com seus vizinhos através de forças hidrofóbicas (τ_2). Neste sentido, há diferentes trabalhos na literatura informando que algumas das populações das cadeias poliméricas no estado sólido podem manter quase a mesma conformação que aquela observada em solução^{73,73,98,99,108,148}. Sendo assim, a dissolução de PFP em "bons" solventes (boa solubilidade das cadeias poliméricas do PFP) leva a uma conformação mais desordenada (fase amorfa) das cadeias deste polímero tanto em solução como nas siliconas híbridas PDHS-PDVS-*I*-PFP-X. Ao contrário, em solventes "pobres" pode ser induzida a agregação de PFP e surge a formação de fases cristalinas como a fase α nas siliconas PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X. Deve ser também salientado que alguns estudos comprovaram que as fases mais cristalinas dos polifluorenos, como as fases $\alpha \in \beta$, podem aparecer em solventes "pobres"^{73,98,99,108,122,126,148,161}.

A fase β não foi observada neste trabalho, provavelmente devido a um impedimento conformacional imposto pelas cadeias dos polissiloxanos, que podem inibir uma grande extensão da planarização das cadeias de PFP. A discussão adotada aqui a respeito da qualidade do solvente para o PFP é apenas qualitativa uma vez que os parâmetros de solubilidade bem como as pressões de vapor e temperaturas de ebulição para estes polissiloxanos são desconhecidos. Valores típicos de parâmetros de solubilidade para polifluorenos estão relatados ao redor de 9,1-9,3 (cal cm⁻³)^{1/2} e, portanto, "bons" solventes devem ter parâmetros de solubilidades similares¹⁶. Além disso, o polímero inorgânico PDHSS pode ser considerado como um solvente "pobre" uma vez que há uma cauda na região do vermelho nos espectros eletrônico de absorção e emissão, indicando que há a presença de uma conformação mais planar das cadeias poliméricas similares a fase cristalina α dos polifluorenos.

Ainda em respeito ao comportamento fotofísico das cadeias de PFP em PDHSS-PDVS-*h*-PFP-X, quando a concentração relativa de PFP aumenta nestes compostos híbridos uma conformação mais planar é conseguida, onde a probabilidade de interações π - π levam à formação de agregados em ambientes

confinados (veja a banda ao redor de 520 - 540 nm nos espectros de emissão da Figura 3.13c).

3.2 Propriedades eletroluminescentes dos dispositivos baseado em PFP e F6T2

Nesta seção enfatizaremos as propriedades eletroluminescentes dos polímeros PFP e F6T2 visando o seu emprego em PLEDs. As medidas de voltametria cíclica (Figura 3.16) resultaram em potenciais de oxidação e redução dos polímeros permitindo a determinação das energias dos orbitais HOMO e LUMO de cada composto polimérico. Já a Figura 3.17 mostra os níveis de energia HOMO e LUMO dos polímeros PVK, PFP e F6T2 bem como as funções trabalho do ITO (ânodo), Ca e AI (cátodos) usados para a montagem dos PLEDs. Estes dados estão em excelente acordo com os encontrados na literatura^{28,51,52}.



Figura 3.16: Voltamogramas cíclicos para os polímeros (a) PFP e (b) F6T2.

O diagrama de níveis de energia indica que é possível que o cátodo de Ca injete elétrons no LUMO do PFP (uma baixa voltagem foi observada para ligar o dispositivo de PFP, veja discussão mais adiante). Os elétrons injetados no orbital LUMO do PFP podem se mover para o orbital LUMO de menor energia do F6T2 e se recombinar com o buraco criado no HOMO do F6T2. Portanto é de se esperar que o copolímero F6T2 atue como armadilha para as cargas criadas em um PLED usando blendas de PFP/F6T2, aumentando a probabilidade de formação de éxcitons nos domínios do copolímero F6T2.



Figura 3.17: Diagrama de níveis de energia para os polímeros PVK, PFP e F6T2 e as funções trabalho para o ITO (ânodo) e os cátodos de Ca e Al. A função trabalho do ITO, Ca e Al foi baseada na referência 52.

O espectro EL do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al adquirido a 4,5 V é mostrado na Figura 3.18a com duas bandas de emissão em diferentes regiões. Uma é observada na região de mais alta energia e composta por estruturas vibrônicas bem definidas com bandas a 424 (banda 0-0), 448 (banda 0-1) nm e 483 nm (banda 0-2); e outra banda EL é observada em regiões de mais baixa energia (região alaranjada, entre 510-580 nm). As bandas EL em mais energia baixa podem ser atribuídas aos agregados de PFP no estado sólido^{157,158}. Este fenômeno conferiu uma cor azul-esverdeada com coordenada de cromaticidade CIE de (x = 0,22 e y = 0,30) para o dispositivo baseado em PFP.

O perfil espectral da eletroluminescência do PFP é bem diferente (em relação à intensidade relativa das bandas fotoluminescentes veja Figura 3.18a). No espectro PL estas bandas em mais baixa energia também apareceram, porém com mais baixa intensidade comparadas ao espectro EL.

Para verificar a origem destas bandas de emissão EL em baixa energia, as propriedades fotoluminescentes do polímero PFP nas mesmas condições usadas para a preparação do dispositivo foram investigadas. Ou seja, um filme polimérico de PFP (5,0 mg mL⁻¹) foi depositado por *spin-coating* em um substrato de ITO/vidro e aquecido a 60 °C por 30 min. A Figura 3.18a apresenta os espectros eletrônico de absorção e de PL do filme de PFP nestas condições.

eletrônico de PFP 0 espectro de absorção do filme fino (Figura 3.18a) apresentou uma banda larga com um máximo entre 406-410 nm e um ombro na região de mais alta energia (370 nm). As bandas de absorção deste espectro são deslocadas para a região do vermelho comparada às bandas no espectro de absorção do PFP em soluções diluídas (λ_{abs} = 382 nm; veja Figura 3.1) e ao filme depositado por *spin-coating* (λ_{abs} = 385 nm, veja Figura 3.4). Isto indica que algum tipo de agregação polimérica está ocorrendo quando o filme de PFP é depositado a partir de soluções concentradas (5,0 mg mL⁻¹, que é a concentração ideal para a preparação do PLED de PFP). Ainda em relação ao espectro eletrônico de absorção mostrado na Figura 3.18a não é observada nenhuma banda na região de \approx 430 nm, indicando que a fase cristalina β está ausente^{121,122,124,126,130}. O espectro de fotoluminescência (λ_{exc} = 370 nm) do PFP (Figura 3.18) exibiu bandas de emissão na região do azul compostas de progressões vibrônicas bem definidas a 424 (banda 0-0); 447 (banda 0-1) e 483 (banda 0-2) nm que podem ser atribuídas à fase desordenada dos polifluorenos^{51,52,108-118}. Na região de mais baixa energia, uma banda alargada com baixa intensidade surge entre 500 - 530 nm, que foi associada aos agregados de PFP no estado sólido^{52,108,130,142,161,162}. Estas bandas tem o mesmo perfil que as bandas EL do dispositivo composto por PFP.

É bem conhecido que amostras de filmes finos de PFP com morfologia desordenada, tratadas termicamente podem se cristalizar em fases ordenadas, como as fases α ou β , dependendo das condições experimentais^{112,113,142,156}. Nestas fases cristalinas, as bandas de emissão do PFP são deslocadas para regiões de energia mais baixa em relação à fase desordenada vítrea, como já foi demonstrado nesta Tese empregando as siliconas como moldes para o controle das fases morfológicas do PFP. Portanto, baseado na posição das bandas do espectro PL (Figura 3.18) e na ausência da banda de absorção da fase β , pode-se concluir que o filme de PFP (nas mesmas condições que o usado para preparação
do diodo) é predominantemente formado pela fase desordenada (amorfa) do polímero com uma pequena quantidade de outros domínios mais ordenados dispersos sobre todo o filme desordenado de PFP. Como o rendimento quântico de fluorescência das fases agregadas é, em geral, menor que as cadeias isoladas^{52,51,80,109,142}, a intensidade da emissão dos agregados (quando excitados usando luz) é menor que a emissão das cadeias isoladas⁷² (Figura 3.18a).



Figura 3.18: (a) Espectros eletrônicos de absorção (curva sólida), de fotoluminescência no estado estacionário ($\lambda_{exc} = 370$ nm) (curvas com círculos), de eletroluminescência (curvas com quadrados) do filme de PFP depositado por *spincoating* e aquecido a 60 °C por 30 min e (b) curva de decaimento de fluorescência do filme de PFP ($\lambda_{exc} = 370$ nm e $\lambda_{em} = 425$ nm). A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental. A configuração do PLED usada foi ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI.

A presença de agregados no filme de PFP foi comprovada pela medida do tempo de vida de fluorescência (Figura 3.18b) ($\lambda_{exc} = 370$ nm e $\lambda_{em} = 420$ nm). A curva de decaimento foi ajustada usando funções biexponenciais, onde é visto um componente com decaimento mais longo de $\tau_{1}=0,73\pm0,03$ ns com uma baixa contribuição (8%), o qual é muito similar aquele observado para o polímero PFP em solução de THF ^{45,52,73,118,142,161}. Foi também visto um decaimento com tempo de vida mais curto ($\tau_{2} = 0,31\pm0,01$ ns) com alta contribuição de espécies emissoras (92%). Este decaimento pode ser associado aos processos de desativação do estado excitado das cadeias de PFP. Assim, a conclusão sugerida pela medida dinâmica é que há uma microheterogeneidade no filme de PFP associada aos domínios mais isolados e aos agregados do polímero no estado sólido.

Para explicar as diferenças nas intensidades relativas das bandas PL e EL do polímero PFP (Figura 3.18a), foi levado em consideração duas hipóteses: as diferenças nas taxas de decaimento radiativo (com emissão de luz) para os dois tipos de éxcitons formados (isolado ou agregado) resultam em diferenças tanto na eficiência de fotoluminescência como na eficiência de recombinação de cargas nestes dois tipos de microambientes (um mais desordenado e outro mais ordenado). Em um caso simples, a emissão PL é induzida pela absorção de fótons ou pela excitação surgindo da transferência de energia do doador (cadeias desordenadas da fase amorfa emitindo em mais alta energia) para o receptor (cadeias da fase agregada absorvendo a emissão do doador). Como a emissão das espécies que emitem em energia mais alta é também observada com intensidade alta no espectro EL do PFP, é assumido que a transferência de energia pelo processo FRET é ineficiente.

Por outro lado, o mecanismo de formação do éxciton no dispositivo eletroluminescente é diferente. Ela surge a partir da recombinação de cargas seguidas pelo decaimento radiativo do éxciton. Em uma amostra heterogênea, tais como uma matriz polimérica composta por fases amorfa e agregada, as eficiências de recombinação de cargas são diferentes em cada uma destas fases, e na interface dos domínios amorfo-agregado. Baseado nisto, a presença de emissão

EL em energia mais alta e com intensidade elevada (veja Figura 3.18a, região 420-480 nm) indica que a taxa de recombinação de cargas na fase amorfa do PFP também é elevada. Como a eficiência da transferência de energia da fase amorfa para os agregados é ineficiente no espectro PL, não se pode assumir que a emissão EL de energia mais baixa surge apenas do processo FRET. Além da recombinação de cargas na região amorfa, há também a recombinação de cargas na interface amorfa-agregado e na fase agregada (bandas EL de alta intensidade relativa na região de 520-580 nm, Figura 3.18a). Assim, pode-se supor que a taxa de recombinação envolvendo regiões agregadas é tão eficiente quanto à recombinação ocorrendo na fase amorfa. Quanto maior a eficiência da geração do éxciton maior será a intensidade de emissão. Portanto, por causa da eficiência guântica da emissão de cadeias isoladas serem mais elevadas que a dos agregados em polímeros conjugados⁷², a maior intensidade EL dos agregados no dispositivo de PFP deve ser uma conseguência da recombinação de carga muito eficiente, tanto na interface entre as fases amorfa/agregada como dentro dos domínios mais ordenados.

Para obter informações adicionais sobre a presença de agregados e a contribuição relativa da emissão destas espécies, foram realizadas medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo (TRES) usando dois diferentes comprimentos de onda de excitação: um em $\lambda_{exc} = 370$ nm, o qual excita preferencialmente as cadeias da fase amorfa (Figuras 3.19a-b); e outro em $\lambda_{exc} = 404$ nm, que pode excitar preferencialmente a fase agregada (Figuras 3.19c-d). O espectro TRES da Figura 3.19a mostra que a banda de emissão é praticamente equivalente ao espectro PL obtido no estado estacionário (Figura 3.19a) e que não há nenhuma evolução do tempo após o pulso do laser. A emissão de agregados só surge quando atrasos do pulso do laser mais longos são utilizados (Figura 3.19b), porém com muito baixa intensidade relativa. Como o decaimento de fluorescência é biexponencial e a intensidade relativa da fase agregada é muito baixa, pode-se concluir que o componente mais rápido do decaimento ($\tau_2 = 0,310 \pm 0,01$ ns) na fase agregada é produzido por uma desativação ineficiente da fase não agregada (amorfa) pela fase agregada. Entretanto, usando um comprimento

de excitação de 404 nm, observa-se que a emissão das cadeias isoladas predomina também para atrasos pequenos do pulso de laser, demonstrando que alguns destes decaimentos são obtidos pela excitação direta além da excitação dos agregados (Figura 3.19c). No entanto, para os atrasos maiores (Figura 3.19d), a emissão da fase agregada é predominante no espectro TRES demonstrando que esta emissão é produzida mais eficientemente quando a excitação dos agregados é feita diretamente do que quando há a possibilidade de ocorrência do processo FRET (neste último caso empregando $\lambda_{exc} = 370$ nm, Figuras 3.19a-b).



Figure 3.19: Espectros de emissão resolvidos no tempo (TRES) para o filme fino de PFP depositado por *spin-coating* usando (a) e (b) $\lambda_{exc} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 410$ nm - 620 nm; e (c) e (d) $\lambda_{exc} = 404$ nm, $\lambda_{em} = 450$ nm - 620 nm. Os atrasos do pulso do laser são 0 - 4.5 ns (curvas a. e c.) e 4.5 - 6.4 ns (curvas b. e d.).

Portanto, as conclusões mais relevantes que podem ser tiradas dos experimentos TRES descritos acima são: as cadeias da fase desordenada decaem radiativamente com baixa eficiência FRET quando a macromolécula do PFP é excitada pela absorção de fótons usando energia mais alta ($\lambda_{exc} = 370$ nm). Há duas razões possíveis para esta evidência: *i*. a diferença de energia entre a emissão do doador (fase amorfa) e a absorção do receptor (fase agregada) é

muito grande; ou *ii.* as cadeias poliméricas do doador e receptor estão localizadas a distâncias maiores que o raio de Förster. Por outro lado, quando a fonte de excitação empregada tem energia mais baixa (λ_{exc} = 404 nm), segmentos conjugados mais longos das cadeias poliméricas isoladas, ou alguns agregados, estão absorvendo esta radiação, e a diferença de energia entre estes segmentos é menor com o processo FRET sendo, portanto, mais eficiente. Consequentemente, a emissão das espécies agregadas em comprimentos de onda maiores tornam-se relativamente mais intensos, tanto por uma melhor eficiência do processo FRET ou porque alguns agregados estão absorvendo eficientemente em energia mais baixa. Esta explicação pode ser aplicada ao espectro fotoluminescente, mas ela não pode explicar a alta intensidade da emissão de agregados visto no experimento EL. Para explicar qualitativamente as intensidades relativas das emissões isoladas e agregadas no espectro EL em relação ao espectro PL, pode ser considerado que na EL a eficiência é proporcional tanto ao número de eventos de recombinação de cargas formando éxcitons e ao rendimento quântico PL. O primeiro parâmetro depende da mobilidade de buracos e elétrons^{1,13,23}. Assumindo-se que a fração de fótons no estado excitado singlete é a mesma para as fases não agregada e agregada (o polímero PFP emite a partir do estado singlete), e que o rendimento quântico da PL da fase agregada é menor que para os domínios isolados, pode ser esperada uma menor intensidade EL para os agregados do que para as cadeias isoladas. Assim, as possíveis razões para os resultados opostos observado no espectro EL do PFP (Figura 3.18a) surgem da maior probabilidade de recombinações de cargas e da maior mobilidade de buracos e elétrons nas fases agregadas e/ou na interface dos domínios agregado/amorfo comparada às cadeias isoladas (amorfa) do polímero^{111,109,158,159}.

Finalmente, de acordo com as coordenadas de cromaticidade CIE (x = 0,22e y = 0,30), a emissão eletroluminescente do PFP tem uma cor azul-esverdeada, portanto, um componente vermelho é necessário para produzir uma emissão de luz branca. Como descrito na Introdução desta Tese, existem duas formas de fornecer essa cor complementar. Uma seria a mistura de fluoróforos emitindo em

diferentes parte do espectro visível^{43,45,51,52,53} e a outra seria a adição de um componente externo emissor na região do vermelho^{63,64,65}.

A propriedade elétrica do dispositivo de PFP foi analisada e as curvas de voltagem *versus* corrente e voltagem *versus* luminância estão na Figura 3.20. Analisando as curvas elétricas pode ser visto que a voltagem mínima para que o diodo comece a emitir (*turn-on*) é de 4,0 V. A luminância (brilho) do diodo de PFP (registrada na voltagem de 8,0 V) foi de 124 cd.m⁻².



Figura 3.20: Curvas de densidade de corrente *versus* voltagem e de luminância *versus* voltagem para o polímero PFP. A configuração do dispositivo foi ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI.

Com a intenção de melhorar as propriedades elétricas do dispositivo baseado em PFP foi introduzida uma nova camada transportadora de buracos, poli(*N*-vinilcarbazol) (PVK), entre a interface ITO/PEDOT:PSS e o filme de PFP. Diodos poliméricos emissores de luz empregando este polímero como camada transportadora de buracos tem mostrado maior eficiência na recombinação de cargas e, consequentemente, um aumento nas propriedades elétricas dos PLEDs como a luminância e a densidade de corrente^{43,45,51,87}. Assim, um diodo com a configuração ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI foi construído. Para a construção deste diodo, uma fina camada de PVK (≈ 30 nm) foi depositada por *spin-coating*

usando uma solução de THF (5,0 mg mL⁻¹ de PVK, 3000 rpm e 60 s) sobre a camada de PEDOT:PSS/ITO. Em seguida, uma camada de PFP dissolvido em THF (5,0 mg mL⁻¹, 2500 rpm e 60 s) foi depositada sob a estrutura PVK/PEDOT:PSS/ITO. É importante comentar que no momento em que a solução de PFP entra em contato com o filme fino de PVK (o gual foi também depositado usando uma solução de THF) ocorre uma interação das cadeias poliméricas de ambos os polímeros PFP e PVK. A Figura 3.21 apresenta o espectro de EL deste diodo (ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/Al, curva sólida) e, para comparação, é mostrada também o espectro EL do diodo ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI. Como pode ser visto pela Figura 3.21, a EL do dispositivo na presença de PVK apresentou bandas de emissão do PFP na região do azul com estruturas vibrônicas a 424 nm (banda 0-0), 448 nm (banda 0-1) e 482 nm (banda 0-2) na mesma região do diodo ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/Al. A EL do diodo com a camada de PVK fez com que as bandas na região do verde, associadas aos agregados eletroluminescentes do PFP no estado sólido, praticamente desaparecessem. Estes resultados estão em excelente acordo com alguns estudos encontrados na literatura, onde foi observado que o poli(N-vinilcarbazol) ajuda na desagregação das cadejas poliméricas do poli(9.9-di-n-octilfluoreno) em PLEDs usando estes dois componentes como blendas poliméricas^{157,158}. Nenhuma banda de EL na região (entre 350-380 nm) associado ao polímero PVK foi observada (Figura 3.21).

Portanto, diante dos resultados apresentados pode ser concluído que a presença das bandas de emissão eletroluminescente com alta intensidade na região do verde é devida aos agregados do PFP, pois estas desaparecem quando o PVK está presente no diodo, o qual contribui para a sua desagregação.

Através deste estudo foi possível descartar a presença de fluorenona (um defeito químico criado na posição 9 da cadeia polimérica do polifluoreno)^{10,85,95,99,110,111,158} a qual também apresenta emissão na região do verde. Quando a fluorenona está presente como defeitos nas cadeias do polifluoreno bandas de emissão de alta intensidade relativa aparecem na região entre 490 - 550 nm. A fluorenona em um PLED pode surgir devido à presença de

oxigênio ou água nos dispositivos ou ainda devido à alta tensão usada para a operação do mesmo^{10,157,158}. Estas condições podem causar a oxidação da cadeia de fluoreno e assim aparecer a fluorenona^{10,85,95,99,110,11,129,132,157}.



Figura 3.21: Espectro EL dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI (curva sólida) e ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI (curva sólida com círculos).

Através das curvas mostradas na Figura 3.22 pode ser visto que as propriedades elétricas deste dispositivo (ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI) são melhoradas em relação ao diodo sem a camada de PVK (veja Figura 3.20). O diodo ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI mostrou uma luminância de 450 cd.m⁻² (registrada a 7V) e uma voltagem de *turn-on* de 4,1 V. As coordenadas de cromaticidade CIE do mesmo foi de (x = 0,16 e y = 0,15) mais próxima a região do azul quando comparada ao diodo sem a presença de PVK (x = 0,23 e y = 0,30). A coordenada CIE do diodo com PVK está mais próxima da luz azul pura devido à desagregação das cadeias de PFP pelo polímero PVK.



Figura 3.22: Curvas de densidade de corrente *versus* voltagem e de luminância *versus* voltagem para o diodo ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI.

Para obter mais informações sobre a desagregação do PFP no diodo ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI, registro de imagens de microscopia de força atômica (AFM) foi realizado. A Figura 3.23a apresenta uma imagem da superfície do filme de PFP (nas mesmas condições usadas para a preparação do diodo ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI). Pela imagem da superfície do filme de PFP pode ser visto a presença de domínios esféricos associados à morfologia do tipo nucleação e crescimento^{86,87,88}. A Figura 3.23b apresenta a imagem da superfície do filme de PFP usada para a fabricação do diodo ITO/PEDOT:PSS/PVK/), onde também é observado domínicos esféricos indicando uma morfologia do tipo nucleação e crescimento. Entretanto na imagem da Figura 3.23b pode ser visto a presença de alguns agregados. Estes agregados poliméricos são os responsáveis pelas bandas de emissão na região do verde deste dispositivo (Figura 3.21, curva sólida com círculos).

Portanto, analisando as imagens da Figura 3.23 conclui-se que a morfologia da superfície de ambos os filmes de PFP, com e sem PVK, são muito similares e que a diminuição de agregados de PFP na presença de PVK provavelmente está ocorrendo a níveis moleculares.



Figura 3.23: Imagens de microscopia de força atômica da superfície dos filmes usados para a fabricação dos dispositivos (a) ITO/PEDOT:PSS/PVK/PFP/Ca/AI e (b) ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI.

A Figura 3.24a apresenta os espectros EL e PL ($\lambda_{exc} = 450$ nm) do F6T2, que são muito similares, apresentando bandas vibronicamente estruturadas em 511 (banda 0-0), 540 (banda 0-1) e 580 (banda 0-2) nm. Esta característica espectral EL do F6T2 conferiu ao diodo a coordenada CIE de (x = 0,29, y = 0,63) com emissão na região do verde. Analisando as curvas elétricas (Figura 3.24b) pode ser visto que a voltagem mínima para que o diodo comece a emitir (*turn-on*) é de 2,6 V. A luminância (brilho) do diodo de F6T2 (registrada na voltagem de 8,0 V) foi de 256 cd.m⁻².



Figura 3.24: (a) Comparação entre os espectros PL ($\lambda_{exc} = 450$ nm) e EL do filme de F6T2 e (b) curvas de densidade de corrente *versus* voltagem e de luminância *versus* voltagem para o copolímero F6T2. A configuração do dispositivo PLED usado foi de ITO/PEDOT:PSS/F6T2/Ca/AI.

3.3 Transferência de energia em blendas poliméricas de PFP/F6T2

Este tópico se iniciará com uma detalhada descrição dos processos de transferência de energia entre os componentes PFP (doador) e F6T2 (receptor) em solução e na forma de filmes finos com a intenção de estudar os dois principais tipos de processos nas suas blendas poliméricas: o processo não radiativo pelo mecanismo Förster (FRET) e o processo radiativo (trivial). A morfologia dos filmes das blendas com diferentes quantidade de receptor será também investigada. Em seguida, serão mostradas as propriedades eletroluminescentes e elétricas de dispositivos compostos com estas blendas poliméricas.

3.3.1 Transferência de energia em solução das blendas poliméricas de PFP/F6T2

A transferência de energia do doador PFP para o receptor F6T2 foi analisada primeiramente usando medidas de fotoluminescência no estado estacionário e medidas dinâmicas em solução de THF.

Os espectros eletrônicos de absorção (0,05 µmol L⁻¹) e de PL (50,0 µmol L⁻¹) do PFP nas soluções de THF com diferentes quantidades de F6T2 foram registrados e são apresentados nas Figuras 3.25a e 3.25b. A presença de F6T2 em solução de PFP praticamente não modifica a posição das bandas dos espectros de absorção e emissão; assim a formação de excímeros ou exciplexos⁶² entre os copolímeros PFP e F6T2 foi descartada. Ainda em relação à Figura 3.25b, o aumento na concentração do receptor F6T2 na solução de PFP causa uma intensa diminuição na intensidade relativa das bandas de emissão 0-0 e 0-1 do doador indicando que o processo de transferência de energia está ocorrendo.



Figura 3.25: Espectros (a) eletrônico de absorção (0,05 µmol L⁻¹) e (b) de PL (λ_{exc} = 310 nm) de PFP ([PFP] = 50,0 µmol L⁻¹) e F6T2 ([F6T2] = 0,32 – 50,0 µmol L⁻¹ (0,075% a 75 % m/m) em solução de THF. O *inset* da Figura 3.25b mostra a curva Stern-Volmer para o sistema PFP/F6T2.

A análise do processo de desativação da emissão do PFP pelo receptor F6T2 foi investigada usando o modelo de Stern-Volmer⁶², o qual é expresso pela seguinte equação:

$${}^{I_0}/_I = 1 + K_{SV}[Q]$$
 (3.1)

onde I₀ e I são as intensidades de emissão de fluorescência do PFP na ausência e na presença do receptor F6T2, respectivamente, K_{SV} é a constante de desativação Stern-Volmer e [Q] é a concentração do receptor F6T2. No espectro PL da Figura 3.25b, a intensidade de emissão do PFP diminui continuamente quando a quantidade de F6T2 aumenta. Ainda pode ser observado um ponto isoemissivo⁷⁹ em 484 nm indicando que a transferência de energia está relacionada exclusivamente ao par PFP/F6T2. Assumindo que a concentração do receptor F6T2 é expressa como concentração molar o valor de K_{SV} = 1,44 x 10⁵ mol⁻¹L foi obtido da curva de I₀/I *versus* [Q] (veja o *inset* da Figura 3.25b). Além disso, há uma mudança na curva de Stern-Volmer para altas concentração de F6T2 (concentrações maiores que 1,75 µmol L⁻¹) sugerindo que outros processos de

desativação (como por exemplo, a desativação estática ou a autoabsorção pelas cadeias poliméricas^{62,80}) podem ocorrer em altas concentrações de F6T2.

O processo FRET pode ser estudado usando medidas de decaimento de fluorescência (Figura 3.26) medindo-se o tempo de vida do doador na presença e na ausência do receptor. Portanto, neste estudo, a eficiência FRET do PFP em THF com diferentes quantidades de F6T2 (Tabela 3.7) foi quantificada usando a razão⁶²:

$$\epsilon_{FRET} = 1 - \frac{\tau}{\tau_o} \tag{3.2}$$

onde τ_0 e são os tempos de vida do doador (PFP) na ausência e na presença do receptor (F6T2), respectivamente.



Figura 3.26: Decaimentos de fluorescência do PFP nas blendas com diferentes concentrações de receptor, F6T2, (0,075 - 75% m/m) em solução de THF (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 420 nm). A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental.

Os valores das eficiências FRET aumentam à medida que a quantidade de F6T2 aumenta em solução, estando na faixa de 20 a 32% (Tabela 3.7). Ou seja, à medida que a quantidade de F6T2 aumenta na solução de PFP em THF, há uma maior probabilidade de o doador PFP encontrar-se com o receptor F6T2, ocasionando assim a transferência de energia ressonante, e consequentemente

aumentando a eficiência do processo. É importante comentar que este processo ocorre pela desativação de energia dinâmica entre estes dois componentes (Tabela 3.7).

Tabela 3.7: Parâmetros ajustados utilizando os tempos de vida da Figura 3.26 do polímero doador PFP em solução de THF com diferentes concentrações de receptor F6T2, (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 420 nm).

τ (ns)	χ²	€ (%)	<i>r</i> (nm)
$\textbf{0,635} \pm \textbf{0,002}$	1,117	-	-
$0,629 \pm 0,002$	1,055	-	-
$0,\!624\pm0,\!002$	1,089	-	-
$0,\!502\pm0,\!002$	1,093	21	6,0
$0,\!435\pm0,\!002$	1,053	33	6,3
$0,\!472\pm0,\!002$	1,010	26	7,2
0,491 ± 0,002	1,099	23	7,4
$0,\!466\pm0,\!002$	1,080	27	7,1
$0,543 \pm 0,004$	1,108	-	-
	τ (ns) 0,635 ± 0,002 0,629 ± 0,002 0,624 ± 0,002 0,502 ± 0,002 0,435 ± 0,002 0,472 ± 0,002 0,491 ± 0,002 0,466 ± 0,002 0,543 ± 0,004	τ (ns) χ^2 0,635 ± 0,0021,1170,629 ± 0,0021,0550,624 ± 0,0021,0890,502 ± 0,0021,0930,435 ± 0,0021,0530,472 ± 0,0021,0100,491 ± 0,0021,0990,466 ± 0,0021,0800,543 ± 0,0041,108	τ (ns) χ^2 ϵ (%)0,635 \pm 0,0021,117-0,629 \pm 0,0021,055-0,624 \pm 0,0021,089-0,502 \pm 0,0021,093210,435 \pm 0,0021,053330,472 \pm 0,0021,010260,491 \pm 0,0021,099230,466 \pm 0,0021,080270,543 \pm 0,0041,108-

* usando λ_{exc} = 444 nm e λ_{em} = 499 nm.

Pela comparação da Figura 3.25b com as eficiências calculadas usando os tempos de vida do PFP (Tabela 3.7) na presença de diferentes quantidades de receptor, pode ser vista que há maior diminuição na intensidade do doador quando comparada às medidas dinâmicas, principalmente para altas concentrações de F6T2. Isto pode indicar que outros processos estão contribuindo para a desativação da emissão do PFP, como o processo de transferência de energia

radiativa, e no caso das soluções com maior quantidade de F6T2, a própria absorção direta do F6T2.

Assumindo que no sistema PFP/F6T2 o processo de transferência de energia ressonante ocorre pelo mecanismo Förster (devido à diminuição do tempo de vida do doador na presença do receptor, Tabela 3.7), pode-se então calcular o raio de Förster (R₀). Há pelo menos duas maneiras de se obter o R₀: uma se baseia na diminuição da intensidade de emissão do doador na presença do receptor usando os dados de PL, assumindo que há uma distribuição aleatória do receptor ao redor do doador. A outra é baseada nas medidas dinâmicas dos decaimentos de emissão do doador na presença do receptor^{62,80,96}. Usando a primeira metodologia, o raio de Förster pode ser determinado empregando a seguinte equação⁶²:

$$R_0(nm) = 0.02108 \left[\kappa^2 n^{-4} \Phi_D J(\lambda)\right]^{1/6}$$
(3.3)

Nesta equação R₀ é expresso em (Å⁶), $J(\lambda)$ mede a sobreposição espectral entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do receptor em unidades de mol⁻¹ L cm³; κ^2 é o fator que expressa a orientação relativa das moléculas de doador e de receptor, o qual é assumido ser 2/3 considerando que o doador e o receptor estão distribuídos aleatoriamente, *n* é o índice de refração do meio (1,404 para o THF), e Φ_D é o rendimento quântico fluorescente do doador na ausência do receptor. A $J(\lambda)$ tem sido calculada através do método de integração numérica usando a equação a seguir⁶²:

$$J(\lambda) = \frac{\int_0^\infty F(\lambda) \,\varepsilon_A(\lambda) \,\lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F(\lambda) \,d\lambda} \tag{3.4}$$

onde: (λ) é a intensidade de fluorescência corrigida do doador na faixa de comprimento de onda λ a $(\lambda + \Delta \lambda)$ com a intensidade total normalizada em unidade unitária e $\varepsilon_A(\lambda)$ é o coeficiente de absortividade molar do receptor no comprimento de onda λ expresso em mol⁻¹ L cm⁻¹, fornecendo para o sistema PFP/F6T2 um valor de $J(\lambda) = 1,02 \times 10^{-12} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^3$.

Usando os dados experimentais (rendimento quântico fotoluminescente do doador PFP, índice de refração do THF e absortividade molar do receptor F6T2) e as equações 3.3 e 3.4 o R_0 para as soluções de PFP/F6T2 em THF foi determinado como 6,0 nm, o qual está na faixa dos valores relatados na literatura para blendas de diferentes polímeros conjugados (faixa de 3 - 9 nm)^{40,41,42,160,161,162,167,168,169.}

Alguns exemplos podem ser obtidos de diferentes trabalhos publicados: um raio de Förster de 9,3 nm para o sistema onde o PF_{2/6}, poli[9,9-bis(2-etilexil)-fluoreno], atua como doador e o MEH-PPV atua como receptor em THF¹⁶⁰; um R₀ de 6,5 nm para o sistema PFO (doador) e MEH-PPV (receptor) em solvente THF^{166,167}; R₀ foi de 5,2 nm para o poliestireno modificado com pireno (doador) e MEH-PPV (receptor)¹⁶⁸; R₀ de 6,1 nm para o receptor MEH-PPV em solução do copolímero de pireno-estireno-acrílico (doador)¹⁶⁷; o polímero PF_{2/6} foi usado como doador e como receptor ao mesmo tempo devido à presença de fases desordenada (doador) e ordenada (fase β) (receptor) do polímero na mesma solução, obtendo um R₀ de 8,2 nm¹³⁰; um raio de Förster menor de 2,7 nm foi obtido para o sistema baseado em moléculas de antracenos (doador) e oligômeros de fluorenos (receptor)¹⁶⁹.

Ainda em relação ao raio de Förster há algumas discussões com respeito à validade destas equações para polímeros conjugados e, principalmente a maneira como este é calculado usando as equações 3.3 e 3.4. A aproximação dos dipolos pontuais não deve ser estável para polímeros conjugados porque as cadeias dos polímeros não se comportam como cromóforos simples devido à deslocalização eletrônica do éxciton⁸⁰; a eficiência FRET pode não seguir a relação da distância doador-receptor como uma potência elevada a sexta ($\approx r^{-6}$)¹⁷⁰; a distribuição aleatória dos receptores ao redor do doador pode não ser uma boa descrição para as distâncias doador-receptor mesmo em soluções diluídas^{80,161}; e o processo de transferência de energia radiativa (trivial) pode contribuir para a redução da intensidade de emissão⁸⁰. Com respeito às estas limitações no estudo proposto aqui foi assumido que: o doador é um cromóforo simples por causa de todos os processos envolvidos depois da excitação do doador (transferência de energia

intracadeias e relaxação conformacional) serem muito rápidos (eventos na faixa de picossegundos ou mais rápidos ainda) quando comparados aos processo de transferência de energia ressonante intercromofórico (doador/receptor). Logo, o valor do R₀ calculado usando a sobreposição espectral está provavelmente superestimado, uma vez que determinadas quantidades de doadores não estão participando do processo FRET. Devido à grande dificuldade em se identificar estes cromóforos usando uma abordagem teórica, a superestimação do raio de Förster pode ser associada a isto, mas ela não pode não ser a principal razão (veja mais adiante).

Como tentativa para contornar algumas das limitações descritas acima, o raio de Förster para o sistema PFP/F6T2 foi calculado através do ajuste das curvas de decaimento de fluorescência $I_D(t)$ do doador (PFP) como uma função da concentração do receptor (F6T2) usando a equação 3.5, a qual independe da sobreposição espectral entre os espectros de emissão do doador e de absorção do receptor^{56,62,166}:

$$I_{D}(t) = I_{D}(0) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{D}^{0}} - 2\gamma \left(\frac{t}{\tau_{D}^{0}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$
(3.5)

Nesta equação $\gamma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} C_A \frac{4}{3} \pi R_0^3$; C_A é a concentração do receptor (expresso em números de moléculas por Å³); $C_A \frac{4}{3} \pi R_0^3$ representa o número médio de moléculas receptoras na esfera do raio $R_0 \in \tau_D^0$ é o tempo de vida radiativo do doador na ausência do receptor^{56,62}.

Portanto, as curvas de decaimento de fluorescência do sistema PFP/F6T2 em solução de THF foram ajustadas usando a equação 3.5, com o melhor ajuste, o parâmetro γ foi determinado e os valores encontrados para o R₀ estão na faixa de 5,4 nm e 5,8 nm, dependendo da concentração de F6T2 (veja Tabela 3.8). Como era de se esperar, os valores de R₀ são menores que aqueles encontrados empregando as equações 3.3 e 3.4 (R₀ = 6,0 nm), obtidos usando a integral de sobreposição espectral¹⁶⁶.

Pela comparação dos valores de R₀ determinados pelas duas metodologias, a contribuição do processo trivial pode estar influenciando o valor

de R₀. Assumindo um valor médio do R₀ = 5,6 nm dos dados da Tabela 3.8 e substituindo-o na equação 3.3, um novo valor da integral de sobreposição espectral pode ser encontrada $J(\lambda)$ = 9,49 x 10⁻¹³ mol⁻¹ L cm³, que é 7 % menor que o valor calculado utilizando as equações 3.3 e 3.4. Estes resultados indicam que a sobreposição espectral está contribuindo para o processo FRET, mas o processo de transferência de energia radiativa (trivial) não pode ser descartado.

Tabela 3.8: Parâmetros do processo de desativação de energia calculado usando a equação 3.5 e as curvas de decaimento de emissão para o sistema PFP/F6T2 em soluções de THF.

F6T2	C _A (x10 ⁻⁸)		R ₀	2	
(%)	(moléculas/ų)	γ	(nm)	χ ⁻	
0,037	0,015	0,0001	5,6	1,057	
0,75	0,030	0,0002	5,6	1,068	
2,4	0,100	0,0006	5,4	1,068	
7,5	0,304	0,0018	5,4	1,016	
37	1,521	0,0099	5,6	1,120	
75	3,041	0,0216	5,8	1,076	

Em conclusão, os processos de transferência de energia radiativa (trivial) e não radiativa são ambos responsáveis pela transferência de energia entre o doador PFP e o receptor F6T2 em THF, o R₀ estimado por medidas dinâmicas (R₀ \approx 5,5 nm) é 10% menor que aquele calculado usando medidas de emissão no estado estacionário (R₀ = 6,0 nm).

3.3.2 Transferência de energia das blendas poliméricas de PFP/F6T2 no estado sólido

Os espectros de absorção das blendas PFP/F6T2 são mostrados na Figura 3.27a. Todos os espectros apresentam bandas alargadas na região de 400-405 nm. Bandas adicionais na região de 500 nm surgem nas blendas devido à presença do copolímero F6T2, que pode ser apenas notadas para altas concentrações do receptor F6T2 (2,4 %; 7,5%, 37% e 75% m/m). As bandas de absorção de todas as blendas poliméricas são deslocadas para a região do vermelho em relação à absorção correspondente a cada componente individual PFP e F6T2 em THF, as quais podem ser atribuídas ao efeito de solvatação do ambiente ao redor das cadeias e a agregação/interação intercadeias no estado sólido.

A Figura 3.27b apresenta os espectros de fluorescência das blendas de PFP/F6T2 no estado sólido, onde é visto que as bandas de emissão do polímero PFP (λ_{exc} = 310 nm) diminuem quando a concentração de receptor (F6T2) aumenta. Pelo *inset* da Figura 3.27b é visto que a fotoemissão do PFP é completamente suprimida quando a concentração de F6T2 nas blendas aumenta (a partir de concentrações maiores que 2,4% m/m) demonstrando que o processo de transferência de energia está ocorrendo nestes sistemas.



Figura 3.27: Espectros normalizados de (a) absorção e (b) PL ($\lambda_{exc} = 310$ nm) dos filmes finos das blendas poliméricas de PFP/F6T2 como uma função da concentração de F6T2. O *inset* da Figura 3.27b apresenta a intensidade de fluorescência do PFP *versus* concentração de F6T2.

As curvas de decaimentos de fluorescência das blendas de PFP/F6T2 (Figura 3.28) foram também analisadas usando λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 425 nm. O comprimento de excitação de 370 nm e emissão de 425 nm foram empregados, porque nestes comprimentos o PFP é excitado e emiti com maior intensidade. Os tempos de vida e suas contribuições relativas para todas as blendas poliméricas foram ajustados com funções biexponenciais (Tabela 3.9). Nas blendas, ambos os tempo de vida mais rápidos e mais longos diminuem progressivamente, entretanto as contribuições relativas das espécies que estão emitindo são mantidas aproximadamente constantes (B₂ = 16 - 20%). Este comportamento biexponencial depende da concentração do copolímero F6T2. Em geral, tempos de vida mais logos podem ser atribuídos a espécies de tipo excímeros e exiplexos não foi observada como pode ser vista pelos espectros de emissão resolvidos no tempo (TRES) mostrados na Figura 3.29.

As medidas TRES mostram que nas blendas com menor quantidade de receptor (Figuras 3.29a-c) em atrasos pequenos em relação ao pulso do laser há a presença apenas das bandas de emissão do PFP na região entre 400-480 nm. Isto indica que em tempos curtos o PFP decai radiativamente transferindo pouca energia para o F6T2. Entretanto para atrasos mais longos é observada bandas de baixa intensidade que surgiram devido à transferência de energia não radiativa do PFP para o F6T2. Quando a concentração de F6T2 nas blendas poliméricas aumenta (Figuras 3.29d-g), pode ser visto que o PFP praticamente não emite mesmo para atrasos pequenos em relação ao pulso de excitação devido à transferência da sua energia para o copolímero F6T2. Nestas Figuras pode já ser observado também que mesmo em atrasos curtos em relação ao pulso do laser o copolímero F6T2 está emitindo com alta intensidade (Figuras 3.29f e 3.29g). Estes resultados estão em excelente acordo com as medidas de fotoluminescência no estado estacionário (Figura 3.27b).

Assim, para o conjunto PFP/F6T2 dependendo da quantidade de F6T2 nos sistemas, bandas de emissão na região do azul e na região do verde podem ser

observadas com o mesmo perfil espectral visto nos espectros PL de cada polímero individual (Figura 3.4).



Figura 3.28: Decaimentos de fluorescência de filmes finos do PFP e das blendas PFP/F6T2 com diferentes concentrações de receptor (0,075 - 75% m/m) (λ_{exc} = 370 nm, λ_{em} = 424 nm). A curva IRF refere-se à função de resposta instrumental.

com diferentes quantidades (% m/m) de F6T2, <i>B</i> é a contribuição do tempo de vida para o decaimento total e χ^2 mede a qualidade do ajuste.							
PFP/F6T2	τ1	B ₁	τ2	B ₂	χ²	c %#	r
(%F6T2)	(ns)	(%)	(ns)	(%)		ι /υ	(nm)
0	0,565 ± 0,001	100	-		1,034	-	-
0,075	$0,49 \pm 0,05$	84	$2,57 \pm 0,03$	16	1,026	13,4	6,8
0,37	$0,47 \pm 0,02$	82	2,76 ± 0,01	18	1,147	16,8	6,3
0,75	$0,40 \pm 0,03$	73	2,65 ± 0,01	27	1,110	30,0	5,4
2,4	$0,40 \pm 0,03$	83	1,82 ± 0,02	17	1,181	28,5	5,4
7,5	$\textbf{0,36} \pm \textbf{0,03}$	82	$1,\!56\pm0,\!03$	18	1,111	36,7	5,1
37	0,31 ± 0,04	82	1,33 ± 0,03	18	1,003	44,4	4,8
75	$0,35 \pm 0,07$	83	1,10 ± 0,03	17	1,072	37,7	5,2
F6T2*	$0,37 \pm 0,02$	80	1,22 ± 0,02	20	1,163	-	-

Tabela 3.9. Tempos de vida (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 425 nm) obtidos a partir das curvas de decaimento de fluorescência da Figura 3.28 do PFP e de suas blendas

 λ_{exc} = 444 nm e λ_{em} = 510 nm; [#] estimado usando a equação 3.2 e o componente mais rápido (τ_1).



Figura 3.29: Espectros de emissão resolvidos no tempo (TRES) para as blendas poliméricas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades de F6T2 (m/m) (a) 0,075%, (b) 0,37 %; (c) 0,75%; (d) 2,4%; (e) 7,5%; (f) 37% e (g) 75% (λ_{exc} = 370 nm e λ_{em} = 410-650 nm).

Como visto acima, nas blendas poliméricas os tempos de vida do PFP são fortemente dependentes das quantidades relativas de F6T2, demonstrando que o processo FRET está ocorrendo (Tabela 3.9). Com a intenção de analisar o processo de diminuição da intensidade de emissão do doador (PFP) pelo receptor (F6T2), foi obtida a eficiência FRET usando a equação 3.2. Para isso foi assumido que cada tempo de vida é devido a espécies diferentes emitindo, por causa da dinâmica do decaimento e pela falta de uma relação mais sistemática entre o tempo de vida e as composições. O decaimento do componente mais rápido, τ_1 , foi usado para a análise da eficiência FRET (Tabela 3.9). A eficiência FRET aumentou de 5%, no caso da blenda mais diluída (0,075% m/m), para 44%, no caso da blenda com alta concentração de receptor (37% m/m). Este aumento não é linear com relação à concentração de F6T2. Ainda em relação à eficiência FRET, há um valor não esperado para a blenda com 37% m/m de F6T2 que pode ser atribuída à baixa intensidade de emissão do componente PFP nesta blenda.

Tentou-se ajustar as curvas de decaimento de fluorescência usando a equação 3.5, porém isto não foi possível (como esperado os decaimentos desviam de uma função monoexponencial). O raio de Förster foi determinado através das equações 3.3 e 3.4 usando a sobreposição espectral mostrada na Figura 3.4, $J(\lambda) = 1,26 \times 10^{-12} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^3$. Seguindo o mesmo procedimento empregado para as soluções de PFP/F6T2, o R₀ foi calculado usando uma distribuição aleatória de dipolos e o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do receptor foi de $\Phi_{PL,filme} = 0,044$. Portanto, o R₀ calculado para o sistema PFP/F6T2 no estado sólido foi de 4,5 nm, o qual é menor que o observado para o sistema em solvente THF. O R₀ dos filmes das blendas poliméricas PFP/F6T2 é similar ao sistema composto de PFO (doador) e MEH-PPV (receptor)¹⁶⁴.

Como já mencionado na discussão das blendas em solução, a presença de uma forte sobreposição espectral e a diminuição do tempo de vida do doador (PFP) na presença do receptor (F6T2) é um requisito fundamental para que o processo FRET ocorra. O processo de transferência de energia radiativa neste sistema não pode ser excluído e ele pode estar ocorrendo tanto em solução como no estado sólido. O processo trivial tem importante papel nas soluções de PFP/F6T2 e, portanto, é esperado que no estado sólido ele assuma uma contribuição importante.

Com a intenção de demonstrar qualitativamente a presença do processo de transferência trivial de energia nos filmes finos das blendas poliméricas, foi depositado um filme fino de PFP/PVAc usando a mesma quantidade de PFP na blenda PFP/F6T2 de 75% m/m em um substrato de guartzo e então o espectro PL foi registrado (Figura 3.30). Como esperado, o espectro PL é o mesmo apresentado na Figura 3.4, característico do polímero PFP. Em seguida, foi depositado uma fina camada do copolímero receptor F6T2/PVAc na face oposta do substrato de guartzo/PFP/PVAC (estes polímeros estavam inseridos em um polímero inerte poli(acetato de vinila) (PVAc) na mesma composição da blenda PFP/F6T2 com 75% m/m de receptor (veja esquema na Figura 3.30). O novo espectro PL (excitado a 310 nm) na Figura 3.30 mostrou, tanto as bandas do PFP quanto as bandas na região do verde atribuídas ao copolímero F6T2. Neste simples experimento a possibilidade da transferência de energia pelo processo FRET é completamente descartada uma vez que ambos os materiais que emitem estão separados por uma barreira física (o substrato de quartzo). Além disso, o F6T2 não é excitado diretamente empregando λ_{exc} = 310 nm, e assim a emissão do copolímero receptor deve atribuída à absorção dos fótons emitidos pela camada do PFP. Portanto, este experimento demonstra que o processo de transferência de energia radiativa está ocorrendo nestas blendas poliméricas.



Figura 3.30: Espectros PL ($\lambda_{exc} = 310$ nm) (a) do filme fino de PFP/PVAc depositado em um substrato de quartzo e (b) do filme fino de PFP/PVAc depositado em um dos lados do substrato de vidro com uma fina camada polimérica de F6T2/PVAc depositado no lado oposto do substrato de vidro/PFP/PVAc. O *inset* apresenta o esquema para a realização deste experimento.

3.3.3 Morfologia dos filmes finos das blendas de PFP/F6T2

A morfologia das blendas poliméricas foi estudada por diferentes técnicas de caracterização superficial. A Figura 3.31 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície das blendas de PFP/F6T2. Para as blendas com menor quantidade de F6T2 (0,075 % m/m), a superfícies é regular e mais uniforme, e se torna mais rugosa quando a concentração de F6T2 aumenta (Figura 3.31a-b). As imagens SEM claramente mostram domínios esféricos com tamanhos médios de aproximadamente 500 -1000 nm, distribuídos inteiramente sobre as amostras, cujo tamanho e população aumentam com a quantidade de F6T2. As imagens de microscopia de força atômica (não mostradas) também mostraram a presença de domínios esféricos nas blendas de PFP/F6T2.

Na Figura 3.32 são mostradas as imagens de epifluorescência para as blendas com diferentes composições usando excitação nas regiões do UV λ_{em} = 320-360 nm, pois neste comprimento de onda o PFP é o componente que

preferencialmente está sendo excitado (região azul), e na região do visível para o copolímero F6T2 λ_{exc} = 420-480 nm (no gual o componente F6T2 é excitado preferencialmente, emitindo na região do verde). Quando as imagens das blendas com 0,075-7,5% m/m de F6T2 foram registradas usando excitação na região do UV (Figura 3.32), domínios verdes dispersos uniformemente na fase do PFP (cor azul) foram observados e a população destes domínios cresceu com o aumento da concentração de F6T2. Quando luz visível foi usada para a excitação das blendas poliméricas, apenas a fase verde de F6T2 aparece em uma matriz não fluorescente (Figura 3.33). Embora estas imagens apresentem baixa resolução definida pelo limite óptico do microscópio elas descrevem completamente a fase bulk dos filmes poliméricos porque eles foram registrados em modo epifluorescente e há uma boa concordância com as imagens obtidas por MEV. Portanto, é pensado que os domínios esféricos estão inteiramente distribuídos nas amostras tanto nas superfícies como no bulk. Esta distribuição de domínios esféricos foi também confirmada pela microscopia de fluorescência confocal (LCFM, λ_{exc} = 456 nm), cujas imagens de cada plano óptico são compostas por domínios esféricos fluorescentes (Figura 3.34).

Quando a composição do receptor é de 37% m/m, a morfologia parece apresentar algumas mudanças nas imagens de epifluorescência. Nesta blenda, a matriz torna-se não fluorescente sobre a excitação da luz UV e há a formação de algumas fases luminescentes co-contínuas dispersas sobre a matriz não fluorescente^{86,87,88}. Por outro lado, quando foi usada a excitação de luz na região do visível algumas destas fases interconectadas estão emitindo luz verde, que é uma característica do componente F6T2 (Figura 3.33e). As imagens de microscopia laser confocal com maior amplificação também mostrou que nesta composição há algumas populações de domínios verdes fluorescentes interconectados, em adição domínios isolados também foram vistos. As imagens SEM com grande amplificação elucidaram que a fase co-contínua é pequena com domínios individuais (menores que 1 µm) com uma ampla distribuição de tamanhos na superfície. Para a blenda com 75% m/m de F6T2 observa-se que a

mostra é inteiramente não fluorescente (quando usado excitação na região do UV) indicando que a emissão do PFP é completamente suprimida pelo receptor.

Estes resultados estão em excelente acordo com o comportamento observado nas espectroscopias fluorescentes do estado estacionário e dinâmica (Figuras 3.27b e 3.29, e Tabela 3.9) onde praticamente toda a emissão do polímero PFP foi suprimida.

Assim, de acordo com as imagens das superfícies das blendas mostradas nas Figuras 3.31, 3.32, 3.33 e 3.34, os filmes apresentam algumas mudanças morfológicas quando a concentração de receptor é alterada. Elas apresentam variações nas suas propriedades fotofísicas (eficiência FRET, tempos de vida e perfis espectrais) como pode ser visto, por exemplo, nos dados sumarizados na Tabela 3.9. A eficiência de transferência de energia do polímero PFP aumenta com a guantidade de F6T2, sendo máxima ao redor de 37% m/m de F6T2. A inspecão das imagens de epifluorescência mostrou que nesta concentração há uma mudança de morfologia onde os pontos verdes não podem ser mais visualizados. As imagens de confocal mostraram informações que a morfologia é mais complexa: podem ser observados pontos verdes em um plano confocal específico, mas há outros pontos próximos aos planos ópticos. Esta proximidade entre os domínios verdes localizados em diferentes planos confocais revelam que a rede tridimensional do receptor F6T2 foi dispersa inteiramente sob a amostra, embora não esteja claro através se estes domínios estão interconectados. A conseguência da formação de uma rede tridimensional é que a área de interface entre estes dois polímeros aumenta, e como a miscibilidade destes polímeros (PFP e F6T2) é baixa, pode ser pensado que a eficiência FRET está associada às regiões interfaciais envolvendo, provavelmente, uma interpenetração mútua de algumas cadeias poliméricas.

Concluindo-se, através do estudo do processo de transferência de energia (radiativa e não radiativa) notou-se que o PFP é capaz de transferir energia para o receptor F6T2 (a extensão da transferência depende da quantidade de receptor usada nas blendas).



(a)







(d)



Figura 3.31: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (escala de 1 μ m) das blendas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) 75%.







Figura 3.32: Micrografias de epifluorescência (EFIM) (escala de 40 µm) usando λ_{exc} = 340-390 nm das blendas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) 75%.







Figura 3.34: Microscopia confocal fluorescente (LCFM) (escala de 25 µm, λ_{exc} = 456 nm e λ_{em} = 490-700 nm) das blendas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades (% m/m) de receptor F6T2: (a) 0,075%; (b) 0,37%; (c) 2,4%; (d) 7,5%; (e) 37% e (f) 75%.

3.3.4 Eletroluminescência das blendas poliméricas de PFP/F6T2

Diodos poliméricos emissores de luz foram construídos com a seguinte configuração: ITO/PEDOT:PSS/blenda polimérica/Ca/AI.

A Figura 3.35 mostra os espectros PL ($\lambda_{exc} = 310$ nm) e EL dos filmes e dos PLEDS preparados empregando blendas poliméricas de PFP/F6T2 com diferentes quantidades de receptor (0,0015 – 2,4% m/m). Como pode ser visto pela Figura 3.35 diferenças significantes entre os espectros PL e EL são observadas em termos de intensidades das bandas de emissão e alargamento espectral com a variação de F6T2. Por exemplo, na Figura 3.35d-e, é visto que as bandas EL são mais alargadas quando comparadas as bandas PL. Uma possível explicação para este alargamento é que na PL ela surge dos éxcitons com energia mais baixa, enquanto na EL ela surge da recombinação de cargas em regiões diferentes da amostra gerando uma distribuição larga de éxcitons com energias diferentes^{51,52}.

Para a blenda com composição de 0,37% m/m de F6T2 o espectro PL (Figura 3.35c) mostrou bandas na região do azul atribuída à emissão do polímero PFP e bandas na região do verde atribuídas ao copolímero F6T2 (ambas as bandas de emissão com intensidades relativas similares) indicando que o processo de transferência de energia do PFP para o F6T2 é ineficiente. Entretanto, no espectro EL da mesma blenda (Figura 3.35c) há bandas de intensidade baixa na região do azul e bandas de intensidade alta na região do verde indicando que: ou está ocorrendo um eficiente processo de transferência de energia do PFP para o F6T2, ou que a recombinação de cargas seguida pelo decaimento radiativo está sendo favorecida na interface PFP/F6T2 ou nos domínios do copolímero F6T2. Este comportamento indica que no caso da EL o PFP está eficientemente transferindo energia não radiativa para o receptor F6T2 e que, praticamente, toda a emissão EL está ocorrendo nos domínios do receptor F6T2 de acordo com os níveis de energia destes polímeros mostrados na Figura 3.17. Apenas em concentrações muita baixas de receptor F6T2 (0,0075 -0,0015% m/m) ambos os polímeros PFP e F6T2 apresentaram bandas de emissão EL (Figura 3.35e-f), embora as bandas na região do azul (do PFP)

apresentaram intensidade relativa baixa em relação às bandas na região do verde (F6T2).

A Tabela 3.10 apresenta as propriedades elétricas das blendas PFP/F6T2 bem como as coordenadas de cromaticidade CIE eletroluminescentes. Como pode ser visto pela Tabela 3.10, todas as blendas apresentaram CIE na região do verde ou entre o verde-azul (dispositivos das blendas com 0,0075 e 0,0015% m/m de F6T2) indicando que a preparação de luz branca empregando estes dois polímeros na mesma camada ativa é dificultada devido a problemas de transferência de energia e de recombinação de cargas facilitadas na matriz do receptor bem como a falta de um componente que emite na região do vermelho.



Figura 3.35: Comparação entre os espectros PL (λ_{exc} = 310nm) e EL das blendas poliméricas com diferentes quantidades de receptor F6T2 (m/m): (a) 0,0015 %; (b) 0,0075%; (c) 0,075%; (d) 0,75%; (e) 0,37% e (f) 2,4 %. A configuração dos diodos usados foi ITO/PEDOT:PSS/PFP-F6T2/Ca/AI.

dispositivos usa	ndo blendas d	e PFP/F6T2 com	no camada ativa	. Configuração dos	
diodos: ITO/PEDOT:PSS/PFP-F6T2/Ca/Al.					
F6T2	V _{on}	L _{max}	η	CIE	
(% m/m)	(V)	(cd/m ²)	(mdc/A)	(x,y)	
PFP*	4,0	124	36	0.23, 0.30	
F6T2*	2,6	226	59	0.29, 0.63	
0,0015	4,1	99	34	0.23, 0.39	
0,0075	4,1	103	31	0.25, 0.46	
0,075	4,1	137	18	0.24, 0.52	
0,37	4,1	132	20	0.24, 0.55	
0,75	4,5	156	31	0.24, 0.57	
2,4	4,3	168	42	0.28, 0.62	

Tabela 3.10: Propriedades elétricas e coordenadas de cromaticidade CIE dos

*Polímeros individuais, V_{on} = voltagem "*turn on*", L_{max} = luminância máxima, η_{max} = eficiência de corrente máxima e coordenadas eletroluminescentes CIE. Dados medidos a 8 V.

Estes resultados indicam que quando as cadeias de PFP e F6T2 são excitadas via injeção de cargas, os orbitais LUMO e HOMO do F6T2 são primeiramente preenchidos com elétrons e buracos (veja diagrama de níveis de energia na Figura 3.17), respectivamente e em seguida, os orbitais LUMO e HOMO do PFP são também preenchidos. Isto possibilita uma melhor formação do éxciton (recombinação de cargas) nos domínios do F6T2 e, se éxcitons do PFP forem formados, ocorrerá também uma eficiente transferência de energia do PFP para o F6T2. Estes fenômenos explicam a alta intensidade EL do F6T2 observada nas blendas poliméricas (Figura 3.35). Como a cor azul da EL praticamente desaparece, impossibilitou, mesmo em quantidades baixas de receptor, a preparação de WPLEDs com blendas na mesma camada ativa devido à baixa intensidade desta emissão na região do azul.

Ainda é importante comentar que o processo FRET nas blendas eletroluminescentes de PFP/F6T2 com menor quantidade de copolímero F6T2 deve ter um menor papel em relação à recombinação de cargas favorecida nos
domínios do copolímero receptor, como o processo FRET ocorre em menor extensão nas blendas com menor quantidade de F6T2 (veja a eficiência na Tabela 3.9) é, portanto, de se esperar que nas blendas com menor quantidade de F6T2 ele também contribua ineficientemente na camada ativa de PFP/F8T2.

Como já apresentando na introdução deste trabalho, os processos de transferência de energia ressonante do tipo Förster (FRET) podem diminuir a eficiência dos dispositivos e no sistema aqui estudado a emissão do PFP é comprometida pela alta transferência de energia para o receptor F6T2 (Figura 3.35).

3.4 Diodo polimérico emissor de luz branca

Para contornar a situação descrita acima (dificuldade de produzir luz branca usando blendas poliméricas como camada ativa) foi usado um filme externo fotoluminescente em regiões de energia mais baixa, o qual é capaz de absorver parte da eletroluminescência advinda do PLED. Como o PLED do PFP apresentou bandas na região do azul e do verde de acordo com as coordenadas de cromaticidade CIE, é necessário à presença de um componente que emita na região do vermelho para produzir de luz branca. Esta metodologia, empregando um filtro externo para produzir luz branca, foi demonstrada usando apenas pequenas moléculas e se mostraram eficientes para a produção de luz branca^{64,65,66}.

Para esta abordagem o polímero MDMO-PPV (estrutura química apresentada na Figura 1.11) foi escolhido como um filtro externo capaz de absorver parte da radiação advinda do diodo eletroluminescente de PFP. De acordo com o esquema da Figura 1.12, eletroluminescência azul-esverdeada pelo PLED é parcialmente absorvida, pelo filtro fino do MDMO-PPV gerando macromoléculas no estado eletrônico excitado. Quando estas moléculas decaem emitindo fótons na região do vermelho, sua emissão complementa o espectro eletroluminescente azul-esverdeadas do PFP, e ambas as emissões EL e PL modificam a cor da luz emitida pelo dispositivo. Através do ajuste da espessura da camada fina do filme fotoluminescente, a cor emitida azul-esverdeada (EL)

combinada com a cor vermelha (PL) pode fornecer uma emissão de luz branca altamente luminosa.

A Figura 3.36 mostra a sobreposição espectral entre o espectro EL do diodo PFP e o espectro eletrônico de absorção do MDMO-PPV. Esta sobreposição espectral favorece o processo FRET quando estes polímeros estão em contato próximo (dentro do raio de Förster). No entanto, se ambos os componentes PFP e MDMO-PPV não estiverem em contato físico, dentro do raio Förster (R₀), o processo FRET será evitado. Assim, utilizando-se uma camada fina de MDMO-PPV no caminho ótico da emissão azul-esverdeada, alguns fótons emitidos pelo PFP podem excitar radiativamente as macromoléculas de MDMO-PPV. A espessura desta camada externa de MDMO-PPV controla a quantidade de emissão absorvida (advinda da eletroluminescência do diodo PFP).



Figura 3.36: Espectros eletrônico de absorção (curva sólida) do filme fino MDMO-PPV, fotoluminescência (λ_{exc} = 500 nm) (curva sólida com círculos) e EL (curva sólida com quadrados) do diodo baseado em PFP. Configuração do diodo ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI.

A Figura 3.37 apresenta o espectro de EL do PFP (420-580 nm) combinado com o espectro PL (590-630 nm) do MDMO-PPV, onde podem ser vistas bandas de emissão cobrindo toda a região do visível no espectro eletromagnético. Ainda

podem ser observadas bandas EL na região do azul. Assim, com um equilíbrio adequado da combinação da emissão EL azul-esverdeada do PFP e a emissão PL vermelha do MDMO-PPV (excitada opticamente) uma emissão branca pura foi produzida com coordenada de cromaticidade CIE de (x = 0,35 e y = 0,31) (ponto 3 - Figura 3.37b).

Calculando a área das curvas mostradas nas Figuras 3.37a e 3.36 (curva azul com círculos) conclui-se que o filme de MDMO-PPV absorve, no mínimo, 22% da emissão eletroluminescente do PFP.



Figura 3.37: (a) Espectro de emissão combinado de um dispositivo formado por ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI e um substrato de quartzo revestido com um filme fino de MDMO-PPV; (b) diagrama de cromaticidade CIE do espectro eletroluminescente do diodo emissor de luz baseado em PFP (1), espectro fotoluminescente do filme polimérico de MDMO-PPV (2) e a emissão combinada EL-PL do dispositivo formado por ITO/PEDOT:PSS/PFP/Ca/AI e do filme fino de MDMO-PPV (3). O *inset* da Figura 3.37a mostra uma fotografia do dispositivo combinado acendendo a 4,0 V.

4. Conclusões e perspectivas

Neste trabalho demonstrou-se pela primeira vez que a formação da fase ordenada (fase α) do PFP é possível com o uso de polissiloxanos atuando como moldes (*templates*). Através da comparação dos dois tipos de siliconas híbridas

produzidas (alto e baixo graus de reticulação) e usando análises espectroscópicas detalhadas, foi concluído que um dos requerimentos básico para a cristalização do polifluoreno PFP é a qualidade do solvente: solventes "pobres" têm certa facilidade para cristalizar as cadeias de PFP. Esta conclusão surge das comparações entre as duas siliconas: PDHS-PDVS-/-PFP-X, onde seus componentes (PDHS e PDVS) são "bons" solventes; e PDHSS-PDVS-h-PFP-X, onde PDHSS é um "pobre" solvente. Na silicona PDHS-PDVS-I-PFP-X nenhuma fase cristalina ou grande extensão de agregados foram observados mesmo usando alta concentração de PFP. Em PDHSS-PDVS-h-PFP-X, no gual o componente PDHSS está presente, atuando como um "pobre" solvente e onde um material mais rígido foi produzido, duas fases são formadas: a fase desordenada (amorfa) e a fase cristalina (fase α) as quais estão presentes até mesmo em baixas concentrações de PFP (PDHSS-PDVS-h-PFP-1). Os agregados de PFP são formados em sistemas mais concentrados (PDHSS-PDVS-h-PFP-2 e -3). As fases desordenada, cristalina e os agregados de PFP foram diferenciadas pelas propriedades fotoluminescentes no estado estacionário e dinâmico; e uma comparação entre os dados experimental e teórico foi possível através das análises de Franck-Condon. A ausência da fase β do polímero PFP nas amostras de siliconas indicou que as cadeias dos polissiloxanos estão impondo um ambiente mais flexível que outros solventes "pobres", produzindo um microambiente mais desordenado ao redor das cadeias do polímero luminescente PFP, o qual adota a fase α .

Devido à estrutura das siliconas ser controlada pela quantidade relativa do agente de ligação cruzada adicionada no meio da reação as propriedades químicas e fotofísicas do PFP foram preservadas podendo ser preparadas diferentes siliconas híbridas com importantes características luminescentes.

Nesta Tese também foram investigadas as propriedades eletroluminescentes dos polímeros PFP, F6T2 e de suas blendas com diferentes quantidades de receptor F6T2. Um detalhado estudo fotofísico mostrou que o polímero doador PFP é capaz de transferir energia eficientemente, tanto pelo processo FRET como pelo processo radiativo para o copolímero receptor F6T2.

No caso dos PLEDs empregando as blendas de PFP/F6T2 como camada ativa foi vista uma eficiente recombinação de cargas nos domínios do copolímero receptor F6T2 (devido a mais fácil injeção de elétrons no LUMO do F6T2 e retirada de elétrons do HOMO do F6T2, em comparação ao PFP) e também há uma transferência de energia do PFP para o F6T2, comprometendo a emissão azul eletroluminescente do doador. Isto impediu o emprego destas blendas como camada ativa para a preparação de luz branca pura, embora luz próxima à região do branco foi obtida com uma composição de 0,0015% m/m de F6T2.

Assim, um novo método foi proposto através de uma cuidadosa combinação entre as propriedades de um polímero eletroluminescente (PFP) e outro fotoluminescente (MDMO-PPV), sendo possível conseguir emissão de luz branca. Esta metodologia é mais simples que outras que usam múltiplos componentes para construir WPLEDs^{23,30,31,38}. A combinação da EL do diodo de PFP e a PL do filme de MDMO-PPV resultou em luz branca com coordenadas CIE de (x = 0,35 e y = 0,31). O requisito básico para um correto controle da luz produzida pelo dispositivo EL/PL é definir a espessura do filme fino polimérico fotoluminescente, satisfazendo um compromisso entre sua absorção de energia mais alta para absorver a EL e sua emissão PL para suprir o componente de energia mais baixa das coordenadas CIE.

Como a metodologia é baseada em um sistema de um único componente eletroluminescente, o processamento pode ser aplicado a outros métodos como impressão a jato de tintas e deposição por spray. Nesta estratégia combinando a EL e PL os materiais emissores de luz não estão em contato próximo evitando complicações morfológicas (como a separação de fases normalmente observada em blendas poliméricas) e também processos de transferência de energia não radiativa. Além disso, esse método pode ser aplicado para outros tipos de substratos, incluindo os substratos flexíveis, permitindo seu emprego no desenvolvimento de displays flexíveis e fontes de iluminação. Está é a primeira observação para a produção de luz branca usando um dispositivo EL/PL apenas com componentes poliméricos.

Como proposta de trabalhos futuros relacionados a esta Tese, às siliconas híbridas luminescentes podem ser empregadas como camada ativa em dispositivos poliméricos híbridos eletroluminescentes com a intenção de produzir LEDs flexíveis e/ou com propriedades elastoméricas¹⁷¹.

5. Referências

- ¹ N. S. Allen (editor). *Photochemistry and Photophysics of polymer materials*, **2010**, Wiley & Sons, Inc., Publication.
- ² Q. Wang, D. Ma. Management of charges and excitons for high-performance white organic light-emitting diodes. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2387.
- ³ U. Mitschke, P. Baeuerle. The electroluminescence of organic materials. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
- ⁴ R. F. Cossielo. Tese de Doutorado. Eletroluminescência e morfologia de blendas poliméricas: copolímeros iônicos de SAA e blendas com MEH-PPV. Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- ⁵ M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- ⁶ R. C. Rocha-Filho. Nobel 2000: Polímeros condutores: descoberta e aplicações, *Quim. Nova Escola*, **2000**, 12, 11.
- ⁷ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1977**, 578.
- ⁸ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S.C. Gau, A. G. MacDiarmid Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- ⁹ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, Y. W. Park, and A. J. Heeger. Conducting polymers: halogen doped polyacetylene. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 5098.
- ¹⁰ J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, M. H. Gil. *Química de Polímeros*, **2004**, Editora Imprensa da Universidade de Coimbra.
- ¹¹ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, Electroluminescent conjugated polymers seeing polymers in a new light, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- ¹² R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Breádas, M. Loègdlund, W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. Nature 1999, 397, 121.
- ¹³ H. P. M. de Oliveira, R. F. Cossiello, T. D. Z. Atvars, Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quim. Nova* **2006**, 29, 277.
- ¹⁴ H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Vestweber, H. Schenk, K. Treacher. Advances in polymers for PLEDs: from a polymerization mechanism to industrial manufacturing. *Synth. Metals* **2001**, 122, 105.
- ¹⁵ H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh. Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(p-phenylenevinylene). *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65.
- ¹⁶ R. F. Cossiello, L. Akcelrud, T. D. Z. Atvars. Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 74.

- ¹⁷S. Reineke, M. Thomschke, B. Lussem, K. Leo. White organic light-emitting diodes: Status and perspective arXiv:1302.3435v1 [cond-mat.mtrl-sci].
- ¹⁸ P. J. Jesuraj, K. Jeganathan. Surface defects impeded excitons in Alq₃ based hetero junction OLEDs. *Appl. Surface Sci.* **2013**, 268, 323.
- ¹⁹ A. Meyers, M. Weck. Design and synthesis of Alq₃-functionalized polymers. *Macromolecules* **2003**, 36, 1766.
- ²⁰ D. A. Turchetti, P. C. Rodrigues, L. S. Berlim, C. Zanlorenzi, G. C. Faria, T.D.Z. Atvars, W. H. Schreiner, L. C. Akcelrud. Photophysical properties of a fluorene-bipyridine copolymer and its complexes with europium. *Synth. Metals* **2012**, 162, 35.
- ²¹ B. Happ, A. Winter, M. D. Hager, U. S. Schubert. Photogenerated avenues in macromolecules containing Re(I), Ru(II), Os(II), and Ir(III) metal complexes of pyridine-based ligands. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2222.
- ²² R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Breádas, M. Loègdlund, W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **1999**, 397, 121.
- ²³ H. T. Nicolai, A. Hof, P. W. M. Blom. Device physics of white polymer light emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2040.
- ²⁴ C. W. Joo, S. O. Jeon, K. S. Yook, J. Y. Lee. Multilayer stacked white polymer lightemitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, 42, 105115.
- ²⁵ S. Reineke, M. Thomschke. B. Lüssem, K. Leo. White organic light-emitting diodes: Status and perspectives. *Rev. Phys. Mod.* **2013**, doi:arXiv:B02.3435v1.
- ²⁶ E. F. Schubert, J. K. Kim. Solid-state light sources getting smart. *Science* **2005**, 308, 1274.
- ²⁷ K. Dawson, P. Lovera, D. Iacopino, A. O'Riordana, G. Redmond. Multi-colour emission from dye doped polymeric nanotubes by host-guest energy transfer. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15995.
- ²⁸ C. F. Huebner, S. H. Foulger. Spectral tuning of conjugated polymer colloid light-emitting diodes. *Langmuir* **2010**, 26, 2945.
- ²⁹ F. Huang, H. Wu, Y. Cao. Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2500.
- ³⁰ M. Sessolo, D. Tordera, Henk J. Bolink. Ionic Iridium complex and conjugated polymer used to solution process a bilayer white light-emitting diode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 630.
- ³¹ C. Tang, X-D. Liu, F. Liu, X-L. Wang, H. Xu, W. Huang. Recent progress in polymer white light-emitting materials and devices. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 314.
- ³² C.-Y. Huang, T.-S. Huang, C.-Y. Cheng, Y.-C. Chen, C.-T. Wan, M. V. M. Rao, Y.-K. Su. Three-band white light-emitting diodes based on hybridization of polyfluorene and colloidal CdSe-ZnS quantum dots. *IEEE Photon. Techn. Lett.* **2010**, 22, 305.
- ³³ B.-H. Kang, T.-Y. You, S.-H. Yeom, K.-J. Kim, S.-H. Kim, S.-W. Lee, H. Yuan, D.-H. Kwon, S.-W. Kang. Highly efficient white light-emitting diodes based on quantum dots and polymer interface. *IEEE Photon. Techn. Lett.* **2012**, 24, 1594.
- ³⁴ S. Ikawa, S. Yagi, T. Maeda, H. Nakazumi. White polymer light-emitting diodes codoped with phosphorescent iridium complexes bearing the same cyclometalated ligand. *Phys. Status Solidi C* **2012**, 9, 2553.
- ³⁵ L. Li, Z. Yu, C.-H. Chang, W. Hu, X. Niu, Q. Chen, Q. Pei. Efficient white polymer lightemitting diodes employing a silver nanowire-polymer composite electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14249.
- ³⁶ J. J. Intemann, E. S. Hellerich, B. C. Tlach, M. D. Ewan, C. A. Barnes, A. Bhuwalka, M. Cai, J. Shinar, R. Shinar, M. Jeffries-EL. Altering the conjugation pathway for

improved performance of benzobisoxazole-based polymer guest emitters in polymer light-emitting diodes. *Macromolecules* **2012**, 45, 6888.

- ³⁷ J. Liu, Z. Xie, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, X. Jing, F. Wang. Molecular design on highly efficient white electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous blue, green, red emission. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 531.
- ³⁸ M. C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz. White organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 233.
- ³⁹ T-F. Guo, T-C. Wen, Y-S. Huang, M-W Lin, C-C. Tsou, C-T. Chung. White-emissive tandem-type hybrid organic/polymer diodes with (0.33, 0.33) chromaticity coordinates. *Opt. Express* **2009**, 17, 21205.
- ⁴⁰ J. Shinar (editor). Organic Light-emitting devices: a survey. Springer-Verlag, New York, **2004**.
- ⁴¹ A. C. Arias, J. D. Mackenxie, I. McCulloch, J. Rivnay, A. Salleo, Materials and applications for large area electronics: solution-based approaches. *Chem. Rev.* 2010, 110, 3.
- ⁴² Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, T. M. Khan, J.-C. Liu, J. Hsu1, J. W. Shim, A. Dindar, J. P. Youngblood, R. J. Moon, B. Kippelen. Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. *Scientific Reports* **2013**, 3, 1536.
- ⁴³ L. Akcelrud. Electroluminescent polymers. *Progress Polym. Sci.* **2003**, 28, 875.
- ⁴⁴ P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds. Color control in π-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 268.
- ⁴⁵ B. Nowacki, E. Iamazaki, A. Cirpan, F. Karasz, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud. Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer* **2009**, 50, 6057.
- ⁴⁶ O. D. Bernardinelli, S. M. Cassemiro, L. A. O. Nunes, T. D. Z. Atvars, L. Ackcelrud, E. R. de Azevedo. Correlation between molecular dynamics and packing and optical properties on phenylene-vinylene/aliphatic multiblock copolymers. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 5993.
- ⁴⁷ P. C. Rodrigues, L. S. Berlim, D. Azevedo, N. C. Saavedra, P. Prasad, W. Scgreiner, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud. Electronic structure and optical properties of an alternated fluorene-benzothiazole copolymer: interplay between experimental and theoretical data. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 3681.
- ⁴⁸ G. Amin, S. Zaman, A. Zainelabdin, O. Nur, M. Willander. ZnO nanorods-polymer hybrid white light emitting diode grwn on a disposable paper substrate. *Rapid Research Lett.* 2011, 5, 71.
- ⁴⁹ K. Dawson, P. Lovera, D. Iacopino, A. O'Riordan, G. Redmond. Multi-colour emission from dye doped polymeric nanotubes by host-guest energy transfer. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15995.
- ⁵⁰ T. Ye, J. Chen, D. Ma. Electroluminescence of poly(*N*-vinylcarbazole) films: fluorescence, phosphorescence and electromers. *Phys. Chem. Chem. Phys* 2010, 12, 15410.
- ⁵¹ J. F. de Deus, G. C. Faria, R. M. Faria, E. T. lamazaki, T. D. Z. Atvars, A. Cirpan, L. Akcelrud. White light emitting devices by doping polyfluorene with two red emitters. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2013, 253, 45.
- ⁵² J. F. de Deus, G. C. Faria, E. T. Iamazaki, R. M. Faria, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud. Polyfluorene based blends for white light emission. *Org. Electron.* **2011**, 12, 1493.
- ⁵³ S. J. Baek, H. J. Chang. Fabrication and characterization of white polymer light emitting diodes using PFO:MDMO-PPV. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 12, 3606.

- ⁵⁴ K. Dawson, P. Lovera, D. Iacopino, A. O'Riordan, G. Redmond. Multi-colour emission from dye doped polymeric nanotubes by host-guest energy transfer. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15995.
- ⁵⁵ D. R. Paul, J. W. Barlow. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer* **1984**, 25, 487.
- ⁵⁶ A. L. Stevens, A. Kaeser, A. P. H. J. Schenning, L. M. Herz. Morphology dependent energy transfer dynamics in fluorene-based amphiphile nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, 26, 4777.
- ⁵⁷ M. J. Antony, M. Jayakannan. Molecular template approach for evolution of conducting polymer nanostructures: tracing the role of morphology on conductivity and solid state ordering. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 1314.
- ⁵⁸ A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe. Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics, and device performance. *Macromolecules* **2003**, 36, 5285.
- ⁵⁹ J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, E. J. Kramer, G. C. Bazan. Structural order in bulk heterojunction films prepared with solvent additives. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2284.
- ⁶⁰ C. R. McNeill, B. Watts, L. Thomsen, W. J. Belcher, N. C. Greenham, P. C. Dastoor. Nanoscale quantitative chemical mapping of conjugated polymer blends. *Nano Lett.* **2006**, 6, 1202-1206.
- ⁶¹ Y. Zhou, M. Ecka, M. Krüger. Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1851.
- ⁶² B. Valeur. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* **2002**, Wiley-VCH,Weinheim
- ⁶³ G. Leising, S. Tasch, C. Brandstatter, F. Meghdadi, G. Froyer, L. Athouel. Red-greenblue light emission from a thin film electroluminescence device based on parahexapheny. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 33.
- ⁶⁴ W. Ji, L. Zhang, R. Gao, L. Zhang, W. Xie, H. Zhang, B. Li. Top-emitting white organic light-emitting devices with down-conversion phosphors: theory and experiments. *Opt. Express* **2008**, 16, 15489.
- ⁶⁵ S. Chen, H.-S. Kwok. Top-emitting white organic light-emitting diodes with a color conversion cap layer. *Org. Electron.* **2011**, 12, 677.
- ⁶⁶ Z. Zahng, P. Yan, Z. Yue, G. Xie, Q. Wu, D. Qu, Y. Zhao, S. Liu. High performance topemitting and transparent white organic light-emitting diodes based on Al/Cu/TcTa transparent electrodes for active matrix displays and lighting applications. *Org. Electron.* **2013**, 14, 1452.
- ⁶⁷ G. Xie, Z. Zhang, Q. Xue, S. Zhang, L. Zhao, Y. Luo, P. Chen, B. Quan, Y. Zhao, S. Liu. Highly efficient top-emitting white organic light-emitting diodes with improved contrast and reduced angular dependence for active matrix displays. *Org. Electron.* **2010**, 11, 2055.
- ⁶⁸ Y. B. Yuan, S. Li, Z. Wang, H. T. Xu, X. Zhou. White organic light-emitting diodes combining vacuum deposited blue electrophosphorescent devices and red surface color conversion layers. *Opt. Express* **2009**, 17, 1577-1582.
- ⁶⁹ C. Li, M. Ichikawa, B. Wei, Y. Tanaguchi, H. Kimura, K. Kawaguchi, K. Sakurai, A highly color-stability white organic light-emitting diode by color conversion within hole injection layer. *Opt. Express* **2007**, 15, 608.
- ⁷⁰ J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, M. Svensson, M. R. Andersson, A. P. Monkman. Photophysics of thiophene based polymers in solution: The role of nonradiative decay processes. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1550.

- ⁷¹ J. Seixas de Melo, F. Elisei, C. Gartner, G. G. Aloisi, R. S. Becker. Comprehensive investigation of the photophysical behavior of oligopolyfurans. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6907.
- ⁷² A. Sergent, G. Zucchi, R. B. Pansu, M. Chaigneau, B. Geffroy, D. Tondelier, M. Ephritikhine. Synthesis, characterization, morphological behaviour, and photo- and electroluminescence of highly blue-emitting fluorene-carbazole copolymers with alkyl side-chains of different lengths. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3207.
- ⁷³ H. P. M. Oliveira, T. D. Martins, K. M. Honório, P. C. Rodrigues, L. Akcelrud, A. B. F. Silva, T. D. Z. Atvars. Photophysical properties and quantum chemical studies of poly(2,7-9,9'-dihexylfluorene-dyil). *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 160.
- ⁷⁴ K. H. Ibnaouf, S. Prasad, V. Masilamani, M. S. AlSalhi. Evidence for amplified spontaneous emission from double excimer of conjugated polymer (PDHF) in a liquid solution. *Polymer* **2013**, 54, 2401.
- ⁷⁵ P. Wang, C. J. Collison, L. J. Rothberg. Origins of aggregation quenching in luminescent phenylenevinylene polymers. *J. Photochemi. Photobiol. A: Chemistry* **2001**, 144, 63.
- ⁷⁶ P. A. Levermore, R. Jin, X. Wang, J. C. de Mello, D. D. C. Bradley. Organic lightemitting diodes based on poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F6T2). *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 950.
- ⁷⁷ S. Beaupre, P-L. T. Boudreault, Mario Lecler. Solar-energy production and energyefficient lighting: photovoltaic devices and white-light-emitting diodes using poly(2,7fluorene), poly(2,7-carbazole), and poly(2,7-dibenzosilole) derivatives. *Adv. Mater.* **2010**, 22, E6.
- ⁷⁸ Glossary of terms used in Photochemistry, 3rd edition (IUPAC, Recommendations 2006). Pure Applied Chemistry **2007**, 79, 342.
- ⁷⁹ D. Ghosh, N. Nandi, N. Chattopadhyay. Differential Förster resonance energy transfer from the excimers of poly(N-vinylcarbazole) to coumarin 153. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 4693.
- ⁸⁰ B. M. A. Bonon, T. D. Z. Atvars. Energy transfer from poly(vinyl carbazole) to a fluorenevinylene copolymer in solution and in the solid state. *Photochem. Photobiol.* **2012**, 88, 801.
- ⁸¹ S. Tasch, E. J. W. List, C. Hochfilzer, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen. Efficient red- and orange-light-emitting diodes realized by excitation energy transfer from blue-light-emitting conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 4479.
- ⁸² X-Y. Deng. Light-emitting devices with conjugated polymers, *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, 12, 1575.
- ⁸³ S. Giménez, A. L. Rogach, A. A. Lutich, D. Gross, A. Poeschl, A. S. Susha, I. Mora-Seró, T. Lana-Villarreal, J. Bisquert. Energy transfer versus charge separation in hybrid systems of semiconductor quantum dots and Ru-dyes as potential co-sensitizers of TiO₂-based solar cells. *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 014314.
- ⁸⁴ C.-C. Kuo, C.-H. Lin, W-C. Chen. Morphology and photophysical properties of lightemitting electrospun nanofibers prepared from poly(fluorene) derivative/ PMMA blends. *Macromolecules* 2007, *40*, 6959.
- ⁸⁵ A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe. Blue Light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): Interplay between morphology, photophysics, and device performance. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5285.
- ⁸⁶ C. R. McNeill, N. C. Greenham. Conjugated-polymer blends for optoelectronics, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3840.
- ⁸⁷ S. Nilsson, A. Bernasik, A. Budkowski, E. Moons. Morphology and phase segregation of spin-casted films of polyfluorene/PCBM blends. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8291.

- ⁸⁸ M. L. de Andrade, T. D. Z. Atvars. Photophysical study in blends of poly(alkyl methacrylate-co-styrene)/polystyrene. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9096.
- ⁸⁹ Y. S. Zhao, H. Zhong, Q. Pei. Fluorescence resonance energy transfer in conjugated polymer composites for radiation detection. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1848.
- ⁹⁰ D. E. Markov, P. W. M. Blom. Anisotropy of exciton migration in poly(*p*-phenylene vinylene). *Phys. Rev. B* 2005, 72, 161401.
- ⁹¹ J. G. Müller, E. Atas, C. Tan, K. S. Schanze, V. D. Kleiman. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4007.
- ⁹² Th. Förster. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discus. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.
- ⁹³ D. Sainova, A. Zen, H-G. Nothofer, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Hagen, T. Bieringer, S. Kostromine, D. Neher. Photoaddressable Alignment layers for fluorescent polymers in polarized electroluminescence devices. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 49.
- ⁹⁴ J. Liu, S. Shao, L. Chen, Z. Xie, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, White electroluminescence from a single polymer system: improved performance by means of enhanced efficiency and red-shifted luminescence of the blue-light-emitting species. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1859.
- ⁹⁵ S-H. Yang, C-S. Hsu, Liquid crystalline conjugated polymers and their applications in organic electronics. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2009, 47, 2713.
- ⁹⁶ A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics and device performance. *Macromolecules* **2003**, 36, 5285.
- ⁹⁷ M. Skompska, Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells. *Synth. Metals* **2010**,160, 1.
- ⁹⁸ S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su, S. A. Chen. Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **2005**, 38, 379.
- ⁹⁹ A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler. Film morphology and photophysics of polyfluorene. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15604.
- ¹⁰⁰ Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. H. Hsu. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
- ¹⁰¹ J. D. Roehling, I. Arslan, A. J. Moul. Controlling microstructure in poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2498.
- ¹⁰² L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci. Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene): fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1071.
- ¹⁰³ C. C. Kitts, D. A. Vanden Bout. The effect of solvent quality on the chain morphology in solutions of poly(9,9-dioctylfluorene). *Polymer* **2007**, 48, 2322.
- ¹⁰⁴ L. Huang, X. Huang, G. Sun, C. Gu, D. Lu, Y. Ma. Study of β phase and chains aggregation degrees in poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) solution. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 7993.
- ¹⁰⁵ H. Wan, S. Bai, H. Li, J. Ding, B. Yao, Z. Xie. Effects of nanostructure on optoelectronic properties of β phase polyoctylfluorene. *J. Lumin.* **2011**, 131, 1393.
- ¹⁰⁶ T. Kawamura, M. Misaki, Y. Koshiba, S. Horie, K. Kinashi, K. Ishida. Crystalline thin films of β-phase poly(9,9-dioctylfluorene). Thin Solid Films 2011, 519, 2247.
- ¹⁰⁷ H. H. Lu, C. Y. Liu, C. H. Chang, S. A. Chen. Self-dopant formation in poly(9,9-di-noctylfluorene) via a dipping method for efficient and stable pure-blue electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 19, 2574.
- ¹⁰⁸ C. Wu, J. McNeill. Swelling-controlled polymer phase and fluorescence properties of polyfluorene nanoparticles. *Langmuir* **2008**, 24, 5855.

- ¹⁰⁹ D. O'Carroll, D. Iacopino, A. O'Riordan, P. Lovera, E. O'Connor, G. A. O'Brien. Poly(9,9-dioctylfluorene) nanowires with pronounced bphase morphology: synthesis, characterization, and optical properties. Adv. Funct. Mater. 2008, 20, 42.
- ¹¹⁰ A. J. C. Kuehne, A. R. Mackintosh, R. A. Pethrick. β-phase formation in a crosslinkable poly(9,9-dihexylfluorene). *Polymer* **2011**, 52, 5538.
- ¹¹¹ M. Knaapila, A. P. Monkman. Methods for controlling structure and photophysical properties in polyfluorene solutions and gels. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 1090.
- ¹¹² X. Chen, H. Wan, H. Li, F. Cheng, W. Nie, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, J. Zhang. The influence of residue aggregation in solution on photoluminescence and electroluminescence of polyoctylfluorene thin film. *Org. Electron.* **2012**, 13, 475.
- ¹¹³ X. Chen, H. Wan, H. Li, F. Cheng, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, J. Zhang. Influence of thermal annealing temperature on electro-optical properties of polyoctylfluorene thin film: enhancement of luminescence by self-doping effect of low-content α phase crystallites. *Polymer* **2012**, 53, 3827.
- ¹¹⁴ D. W. Bright, F. B. Dias, F. Galbrecht, U. Scherf, A. P. Monkman. The influence of alkylchain length on β-phase formation in polyfluorenes. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 67.
- ¹¹⁵ W. C. Tsoi, A. Charas, A. J. Cadby, G. Khalil, A. M. Adawi, A. Iraqi A, B. Hunt, J. Morgado, D. G. Lidzey. Observation of the β-phase in two short-chain oligofluorenes. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 600.
- ¹¹⁶ J. Peet, E. Brocker, Y. Xu, G. C. Bazan. Controlled β-phase formation in poly(9,9-di-noctylfluorene) by processing with alkyl additives. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 20, 1882.
- ¹¹⁷ R. Palacios, P. Formentin, E. Martinez-Ferrero, J. Pallarès, L. F. Marsal. β-phase morphology in ordered poly(9,9-dioctylfluorene) nanopillars by template wetting method. *Nanoscale Res. Lett.* **2001**, 6, 35.
- ¹¹⁸ M. J. Tapia, M. Monteserín, H. D. Burrows, J. S. Seixas de Melo, J. Pina, R. A. E. Castro, S. García, J. Estelrich, β-phase formation of poly(9,9-dioctylfluorene) induced by liposome phospholipid bilayers. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 5794.
- ¹¹⁹ J. M. Behrendt, A. B. Foster, M. C. McCairn, H. Willcock, R. K. O'Reilly, M. L. Turner. Hybrid inorganic-organic composite nanoparticles from crosslinkable polyfluorenes. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3297.
- ¹²⁰ J. M. Behrendt, Y. Wang, H. Willcock, L. Wall, M. C. McCairn, R. K. O'Reilly, M. L. Turner. Fluorescent nanoparticles from PEGylated polyfluorenes. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 1333.
- ¹²¹ R. C. Evans, P. C. Marr. Chain confinement promotes β-phase formation in polyfluorene-based hotoluminescent ionogels. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3742.
- ¹²² M. J. Winokur, J. Slinker, D. L. Huber. Structure, photophysics, and the order-disorder transition to the b phase in poly(9-9-(di-noctyl)fluorene). *Phys Rev B* 2005, 67, 184106.
- ¹²³ G. C. Faria, T. S. Plivelic, R. F. Cossiello, A. A. Souza, T. D. Z. Atvars, I. L. Torriani, E. R. de Azevedo. A multi-technique study of structure and dynamics of polyfluorenes cast films and effects on their photoluminescence. *J Phys Chem B* **2009**, 113, 11403.
- ¹²⁴ T. Endo, S. Ikame, Y. Suzuki, T. Kobayashi, S. Murakami, H. Naito. Fabrication of αand β-phase poly(9,9-dioctylfluorene) thin films. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 2537.
- ¹²⁵ D. Neher. Polyfluorene homopolymers: conjugated liquid-crystalline polymers for bright blue emission and polarized electroluminescence. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1366.
- ¹²⁶ R. F. Cossiello, M. D. Susman, P. F. Aramendía, T. D. Z. Atvars. A Study of solventconjugated polymer interactions by polarized spectroscopy: MEH–PPV and Poly(9,9dioctylfluorene-2,7-diyl). *J. Lumin.* **2010**, 130, 415.

- ¹²⁷ J. Teetsov, D. A. V. Bout. Near-field scanning optical microscopy (NSOM) studies of nanoscale polymer ordering in pristine films of poly(9,9-dialkylfluorene). *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9378.
- ¹²⁸ M. J. Lecler. Polyfluorenes: twenty years of progress, *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.
- ¹²⁹ L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Günes, G. Gobsch, N. S. Sariciftci. Effects of annealing on the nanomorphology and performance of poly(alkylthiophene): fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1071.
- ¹³⁰ A. L. T. Khan, P. Sreearunothai, L. M. Herz, M. Banach, A. Köhler. Morphologydependent energy transfer within polyfluorene thin films. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 085201.
- ¹³¹ D. Kasama, R. Takata, H. Kajii, Y. Ohmori. Optical property of poly(9,9-dioctylfluorene) gel with β phase and application to polymer light emitting diode. *Thin Solid Films* **2009**, 518, 559.
- ¹³² E. Da Como, N. Jorys, P. Strohriegl, M. J. Walter, J. M. Lupton. Formation of a defectfree p-electron system in single b-phase polyfluorene chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3690.
- ¹³³ H. L. Vaughan, F. M. B. Dias, A. P. Monkman. An investigation into the excitation migration in polyfluorene solutions via temperature dependent fluorescence anisotropy. *J. Phys. Chem.* **2005**, 122, 014902.
- ¹³⁴ M. Knaapila, M. Torkkeli, F. Galbrecht, U. Scherf. Crystalline and noncrystalline forms of poly(9,9-diheptylfluorene). *Macromolecules* **2013**, 46, 836.
- ¹³⁵ R. A. Domingues, I. V. P. Yoshida, T. D. Z. Atvars. Synthesis, photophysical properties and thermal relaxation processes of carbazolyl-labeled polysiloxanes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, 217, 347.
- ¹³⁶ R. A. Domingues, T. D. Martins, I. V. P. Yoshida, M. J. S. P. Brasil, T. D. Z. Atvars. Structural and photophysical properties of anthracenyl and carbazolyl groups in silicone-based polymers. *J. Lumin.* **2012**, 132, 972.
- ¹³⁷ B. Marciniec. Hydrosilylation of Alkynes and Their Derivatives, Hydrosilylation *Advances In Silicon Science* **2009**, 1, 53.
- ¹³⁸ A. J. Chalk, J. F. Harrod. Homogeneous catalysis: the mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- ¹³⁹ W. R. Ware, W. Rothman. Relative fluorescence quantum yields using an integrating sphere. The quantum yield of 9,10-diphenylanthracene in cyclohexane .Chemical Physics Letters 39 (1976) 449. G. Heinrich, S. Schoof, H. Gusten. *J. Photochem.* **1974**/**75**, 3, 315.
- ¹⁴⁰ J. H. Brannon, D. Magde. Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein. J. Phys. Chem. **1978**, 82, 705.
- ¹⁴¹ J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230.
- ¹⁴² F. J. Quites, R. A. Domingues, G. Ferboninck, R. A. Nome, T. D. Z. Atvars. Facile control of system-bath interactions and the formation of crystalline phases of poly[(9,9dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9-di-{50-pentanyl}-fluorenyl-2,7-diyl)] in siliconebased polymer hosts. *Eur. Polym. J.* **2013**, 3, 693.
- ¹⁴³ T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 8652.
- ¹⁴⁴ H. Bässler, B. Schweitzer. Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 173.

- ¹⁴⁵ R. F. Rodrigues, A. Charas, J. Morgado, A. Maçanita. Self-organization and excitedstate dynamics of a fluorene-bithiophene copolymer (F6T2) in solution. *Macromolecules* **2010**, 43, 765.
- ¹⁴⁶ A. Ruseckas, E. B. Namdas, T. Ganguly, M. Theandu, M. Svenson, M. R. Anderso, O. Inganäs, V. Sundstrom. Intra- and interchain luminescence in amorphous and semicrystalline films of phenyl-substituted polythiophene. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7624.
- ¹⁴⁷ L. Smilowitz, A. Hays, A. J. Heeger, G. Wang, J. E. Bowers. Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy,5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene-vinylene]: Solutions, gels, films, and blends. *J. Chern. Phys.* **1993**, 98, 6504.
- ¹⁴⁸ B. J. Schwartz. Conjugated polymers as molecular materials: How chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. A. Sergent*al Rev. Phys. Chem.* **2003**, 54, 141.
- ¹⁴⁹ R. Mallavia, M. J. Martínez-Tomé, R. Vázquez-Guilló, Z. Kahveci, A. Estepa, C. R. Mateo. Stabilization of neutral polyfluorene in aqueous solution through their interaction with phospholipids and sol-gel encapsulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2952.
- ¹⁵⁰ J. D. Roehling, I. Arslan, A. J. Moul. Controlling microstructure in poly(3-hexylthiophene) nanofibers. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2498.
- ¹⁵¹ R. A. Domingues, I. V. P. Yoshida, T. D. Z. Atvars. Fluorescence spectroscopy and thermal relaxation processes of anthracenyl-labeled polysiloxanes. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2010**, 48, 74.
- ¹⁵² A. J. Chalk, J. F. Harrod. Homogeneous catalysis: the mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- ¹⁵³ C. Abbehausen, A. L. B. Formiga, E. Sabadini, I. V. P. Yoshida, β-cyclodextrin/siloxane hybrid polymer: synthesis, characterization and inclusion complexes. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1867.
- ¹⁵⁴ H. Azuma, K. Asada, T. Kobayashi, H. Naito. Fabrication of α- and β phase poly(9,9dioctylfluorene) thin films. *Thin Solid Films* **2006**, 509, 182.
- ¹⁵⁵ A. Ariu, D. G. Lidzey, M. Lavrentiev, D. C. C. Bradley, M. Jankdd, P. Strohriegl. A study of the different structural phases of the polymer poly(9,90-dioctyl fluorene) using Raman spectroscopy. *Synth. Metals* **2001**, 116, 217.
- ¹⁵⁶ W. Chunwaschirasiri, B. Tanto, D. L. Huber, M. J. Winokur. Chain conformations and photoluminescence of poly(di-n-octylfluorene). *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 107402.
- ¹⁵⁷ G. Bernardo, A. Charas, J. Morgado. Luminescence properties of poly(9,9dioctylfluorene)/polyvinylcarbazole blends: Role of composition on the emission colour stability and electroluminescence efficiency. *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 340.
- ¹⁵⁸ J. Morgado, L. Alcácer. Poly(9,9-dioctylfluorene)-based light-emitting diodes with pure β-phase emission. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 201110.
- ¹⁵⁹ C. Liu, Q. Wang, H. Tian, J. Liu, Y. Geng, D. Yan. Morphology and structure of the β phase crystals of monodisperse polyfluorenes. *Macromolecules* **2013**, 46, 3025.
- ¹⁶⁰ B. A. Al-Asbahi, M. S. Alsalhi, A. S. Al-Dwayyan, M. H. HajiJumali. Förster-type energy transfer mechanism in PF2/6 to MEH-PPV conjugated polymers. *J. Lumin.* **2012**, 132, 386.
- ¹⁶¹ R. A. Nome, H. P. M. de Oliveira, L. Akcelrud, T. D. Z. Atvars. Electronic energy transfer between poly(9,9-dihexylfluorene-2,2-dyil) and MEH-PPV: A photophysical study in solutions and in the solid state. *Synth. Metals* **2011**, 161, 2154.
- ¹⁶² M. Knaapila, R. C. Evans, A. Gutacker, V. M. Garamus, M. Torkkeli, S. Adamczyk, M. Forster, U. Scherf, H. D. Burrows Structure and "surfactochromic" oroperties of

conjugated polyelectrolyte (CPE): surfactant complexes between a cationic polythiophene and SDS in Water. *Langmuir* **2010**, 26, 5056.

- ¹⁶³ J. Gao, J. K. Grey. Spectroscopic studies of energy transfer in fluorene co-polymer blend nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 522, 86.
- ¹⁶⁴ D. Tuncel, H. V. Demir. Conjugated polymer nanoparticles. *Nanoscale*, **2010**, 2, 484.
- ¹⁶⁵ L. Feng, C. Zhu, H. Yuan, L. Liu, F. Lva, S. Wang. Conjugated polymer nanoparticles: preparation, properties, functionalization and biological applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6620.
- ¹⁶⁶ A. L. Stevens, A. Kaeser, A. P. H. J. Schenning, L. M. Herz. Morphology-dependent energy transfer dynamics in fluorene-based amphiphile nanoparticles. *ACS Nano* **2012**, 6, 4777.
- ¹⁶⁷ I. O. Ozel, T. Ozel, H. V. Demir, D. Tuncel. Non-radiative resonance energy transfer in bipolymer nanoparticles of fluorescent conjugated polymers. *Opt. Express* **2010**, 18, 670.
- ¹⁶⁸ M. L. de Andrade, T. D. Z. Atvars. Probing interchain interactions in emissive blends of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] with polystyrene and poly(styrene-co-2-ethylhexyl acrylate) by fluorescence spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1000.
- ¹⁶⁹ R. Q. Albuquerque, C. C. Hofmann, J. Köhler, A. Köhler, Diffusion-limited energy transfer in blends of oligofluorenes with an anthracene derivative. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 8063.
- ¹⁷⁰ J. Cabanillas-Gonzalez, A. M. Fox, J. Hill, D. D. C. Bradley. Model for energy transfer in polymer/dye blends based on point-surface dipole interaction. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4705.
- ¹⁷¹ J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, Q. Pei. Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nature Photonics* 7, **2013**, 817.